

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 28 May 2001 (28.05.01)	
International application No. PCT/EP00/08518	Applicant's or agent's file reference H60582PC /ih
International filing date (day/month/year) 31 August 2000 (31.08.00)	Priority date (day/month/year) 01 September 1999 (01.09.99)
Applicant HORNUNG, Barbara et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

30 March 2001 (30.03.01)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer J. Leitao Telephone No.: (41-22) 338.83.38
--	--

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESSENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts H60582PC /ih	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/ 08518	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 31/08/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 01/09/1999
Anmelder CLARIANT INTERNATIONAL LTD		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 7 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☒ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☐ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☒ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr.

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☒ keine der Abb.



Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich _____
2. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich _____
3. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☒ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr. _____
1-7 (alle teilweise, mit Bezug auf (I)(i) und (I)(ii)), 8-10
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt: _____

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☒ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.



WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-7 (alle teilweise), 8, 9, 10 (teilweise)

Die Verbindungen der Formel (I) mit $E = T-Z-R_2$ mit T wie definiert unter (i), Flüssigkristallmischungen und Flüssigkristallanzeigevorrichtungen enthaltend derartige Verbindungen, Verbindungen der Formel (II) und (III) und Verwendung der Verbindungen (II) und (III)

2. Ansprüche: 1-7 (alle teilweise)

Die Verbindungen der Formel (I) mit $E = T-Z-R_2$ mit T wie definiert unter (ii), Flüssigkristallmischungen und Flüssigkristallanzeigevorrichtungen enthaltend derartige Verbindungen

3. Ansprüche: 1-7 (alle teilweise)

Die Verbindungen der Formel (I) mit $E = T-Z-R_2$ mit T wie definiert unter (iii), Flüssigkristallmischungen und Flüssigkristallanzeigevorrichtungen enthaltend derartige Verbindungen

4. Ansprüche: 1-7 (alle teilweise)

Die Verbindungen der Formel (I) mit $E = T-Z-R_2$ mit T wie definiert unter (iv), Flüssigkristallmischungen und Flüssigkristallanzeigevorrichtungen enthaltend derartige Verbindungen

5. Ansprüche: 1-7 (alle teilweise)

Die Verbindungen der Formel (I) mit $E = T-Z-R_2$ mit T wie definiert unter (v), Flüssigkristallmischungen und Flüssigkristallanzeigevorrichtungen enthaltend derartige Verbindungen

6. Ansprüche: 1-7 (teilweise), 11, 12

Die Verbindungen der Formel (I) mit $E = T-Z-R_2$ mit T wie definiert unter (vi), Flüssigkristallmischungen und Flüssigkristallanzeigevorrichtungen enthaltend derartige Verbindungen



Feld III

WORTLAUT DER ZUSAMMENFASSUNG (Fortsetzung von Punkt 5 auf Blatt 1)

Die Zusammenfassung wird wie folgt geändert:

Zeile 6: Das Wort "Fluorierte" annullieren.



INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

P 00/08518

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07D409/12 C07D405/12 C07D333/28 C07D307/54 C07D413/12
C07D417/12 C07D239/26 C07D239/34 C09K19/04 C09K19/58
C09K19/34 C09K19/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole):

IPK 7 C07D C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 44 46 836 A (HOECHST AG) 29. Juni 1995 (1995-06-29) das ganze Dokument	1,2,4,6
X	BROWN J W ET AL: "SOME THREE-RING ESTERS CONTAINING A FIVE-MEMBERED HETEROAROMATIC RING. A COMPARISON OF LIQUID CRYSTAL PROPERTIES" MOLECULAR CRYSTALS AND LIQUID CRYSTALS (INC. NONLINEAR OPTICS),GB,GORDON AND BREACH SCIENCE PUBLISHERS, READING, Bd. 173, 1. August 1989 (1989-08-01), Seiten 121-140, XP000082009 das ganze Dokument	1

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C) zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

I Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. März 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

15.03.2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde:
Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL-1220 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3015

Bevollmächtigter Bediensteter

Puetz, C



C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	M.A. OSMAN ET AL.: "stable liquid crystals with large negative dielectric anisotropy-III" MOLECULAR CRYSTALS AND LIQUID CRYSTALS, LETTERS, Bd. 82, 1983, Seiten 339-344, XP002161810 das ganze Dokument ---	1
A	EP 0 364 923 A (CANON KK) 25. April 1990 (1990-04-25) Ansprüche; Beispiele 14-38 ---	1-4,6
A	EP 0 500 072 A (CANON KK) 26. August 1992 (1992-08-26) in der Anmeldung erwähnt Seite 6, Zeile 54 -Seite 8, Zeile 9 Seite 19, Zeile 1 -Seite 39, Zeile 50 Ansprüche; Beispiele 1-23 ---	1-4,6
A	GB 2 229 179 A (MERCK PATENT GMBH) 19. September 1990 (1990-09-19) das ganze Dokument ---	1-6
A	D.F. ANDRES ET AL.: "reaction of thioglycolate with alpha-Fluoro-beta-(phenylthio)enones (or -enals): Synthesis of substituted alpha-Carboxy-gamma-fluorothiophenes" TETRAHEDRON LETTERS, Bd. 38, Nr. 6, - 1997 Seiten 1049-1052, XP002154187 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	8
A	C. CORRAL ET AL.: "the behaviour of vicinal alkyl aminothiophenecarboxylates in the sandmeyer and schiemann reactions" HETEROCYCLES, Bd. 23, Nr. 6, - 1985 XP000972048 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	9
A	DE 197 40 898 A (AMERICAN CYANAMID CO) 26. März 1998 (1998-03-26) Tabelle 2 ---	1
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198817 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E13, AN 1988-115423 XP002161811 & JP 63 060981 A (KAWASAKI KASEI KOGYO KK) , 17. März 1988 (1988-03-17) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung ---	1
	---	-/--



C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESCHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>TAKENAKA S ET AL: "The Sa-Sa transition in a homologous series of 4(4-alkoxyphenoxy)carbon" MOLECULAR CRYSTALS AND LIQUID CRYSTALS (INC. NONLINEAR OPTICS),GB,GORDON AND BREACH SCIENCE PUBLISHERS, READING, Bd. 131, Nr. 3/04, 1985, Seiten 257-271, XP002134543 das ganze Dokument</p> <p>-----</p>	1



INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die auf selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

P EP 00/08518

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4446836 A	29-06-1995	JP 7188661 A US 5853612 A	25-07-1995 29-12-1998
EP 0364923 A	25-04-1990	AT 92092 T DE 68907847 D DE 68907847 T ES 2044013 T JP 2196785 A JP 2692986 B US 5116530 A	15-08-1993 02-09-1993 25-11-1993 01-01-1994 03-08-1990 17-12-1997 26-05-1992
EP 0500072 A	26-08-1992	JP 3005063 B JP 4264192 A AT 122090 T DE 69202271 D DE 69202271 T ES 2071359 T US 5250218 A	31-01-2000 18-09-1992 15-05-1995 08-06-1995 05-10-1995 16-06-1995 05-10-1993
GB 2229179 A	19-09-1990	KEINE	
DE 19740898 A	26-03-1998	BR 9704742 A FR 2753450 A GB 2317384 A,B JP 10139605 A	12-01-1999 20-03-1998 25-03-1998 26-05-1998
JP 63060981 A	17-03-1988	KEINE	



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PO/EP 00/08518

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07D409/12 C07D405/12 C07D333/28 C07D307/54 C07D413/12
C07D417/12 C07D239/26 C07D239/34 C09K19/04 C09K19/58
C09K19/34 C09K19/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 44 46 836 A (HOECHST AG) 29 June 1995 (1995-06-29) the whole document	1,2,4,6
X	BROWN J W ET AL: "SOME THREE-RING ESTERS CONTAINING A FIVE-MEMBERED HETEROAROMATIC RING. A COMPARISON OF LIQUID CRYSTAL PROPERTIES" MOLECULAR CRYSTALS AND LIQUID CRYSTALS (INC. NONLINEAR OPTICS),GB,GORDON AND BREACH SCIENCE PUBLISHERS, READING, vol. 173, 1 August 1989 (1989-08-01), , pages 121-140, XP000082009 the whole document	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C

☒ Patent family members are listed in annex

* Special categories of cited documents

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *I* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search:

1 March 2001

Date of mailing of the international search report

16 03. 2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentamt, C
D-69126 Heidelberg, Germany
Tel: (+31) 70 340 2040, Fax: (+31) 70 340 3016

Authorized officer

Puetz, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.
PCT/EP 00/08518

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication where appropriate of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	M.A. OSMAN ET AL.: "stable liquid crystals with large negative dielectric anisotropy-III" MOLECULAR CRYSTALS AND LIQUID CRYSTALS, LETTERS, vol. 82, 1983, pages 339-344, XP002161810 the whole document	1
(A)	EP 0 364 923 A (CANON KK) 25 April 1990 (1990-04-25) claims; examples 14-38	1-4,6
(A)	EP 0 500 072 A (CANON KK) 26 August 1992 (1992-08-26) cited in the application page 6, line 54 -page 8, line 9 page 19, line 1 -page 39, line 50 claims; examples 1-23	1-4,6
A	GB 2 229 179 A (MERCK PATENT GMBH) 19 September 1990 (1990-09-19) the whole document	1-6
A	D.F. ANDRES ET AL.: "reaction of thioglycolate with alpha-Fluoro-beta-(phenylthio)enones (or -enals): Synthesis of substituted alpha-Carboxy-gamma-fluorothiophenes" TETRAHEDRON LETTERS, vol. 38, no. 6, - 1997 pages 1049-1052, XP002154187 cited in the application the whole document	8
A	C. CORRAL ET AL.: "the behaviour of vicinal alkyl aminothiophenecarboxylates in the sandmeyer and schiemann reactions" HETEROCYCLES, vol. 23, no. 6, - 1985 XP000972048 cited in the application the whole document	9
A	DE 197 40 898 A (AMERICAN CYANAMID CO) 26 March 1998 (1998-03-26) table 2	1
(A)	DATABASE WPI - <i>also cited in spec.</i> Section Ch. Week 198817 Derwent Publications Ltd., London, GB: Class E13, AN 1988-115423 XP002161811 & JP 63 060981 A (KAWASAKI KASEI KOGYO KK) . 17 March 1988 (1988-03-17) cited in the application abstract	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCI/EP 00/08518

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
A	<p>TAKENAKA S ET AL: "The Sa-Sa transition in a homologous series of 4(4-alkoxyphenoxy)carbon" MOLECULAR CRYSTALS AND LIQUID CRYSTALS (INC. NONLINEAR OPTICS),GB,GORDON AND BREACH SCIENCE PUBLISHERS, READING, vol. 131, no. 3/04, 1985, pages 257-271, XP002134543 the whole document</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP 00/08518

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos. because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos. because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos. because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a)

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See supplemental sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☒ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

1-7 (all in part, with regard to (I)(i) and (I)(ii)), 8/10

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees

The International Searching Authority found that this International Application contains several inventions or groups of inventions, as follows:

1. Claims nos: 1-7 (all in part), 8, 9, 10 (in part)

The compounds of formula (I), in which $E = T-Z-R_2$, where T is defined as in (i), liquid crystal mixtures and liquid crystal display devices containing compounds of this type, compounds of formula (II) and (III) and the use of the compounds (II) and (III).

2. Claims nos: 1-7 (all in part)

The compounds of formula (I), in which $E = T-Z-R_2$, where T is defined as in (ii), liquid crystal mixtures and liquid crystal display devices containing compounds of this type.

3. Claims nos: 1-7 (all in part)

The compounds of formula (I), in which $E = T-Z-R_2$, where T is defined as in (iii), liquid crystal mixtures and liquid crystal display devices containing compounds of this type.

4. Claims nos: 1-7 (all in part)

The compounds of formula (I), in which $E = T-Z-R_2$, where T is defined as in (iv), liquid crystal mixtures and liquid crystal display devices containing compounds of this type.

5. Claims nos: 1-7 (all in part)

The compounds of formula (I), in which $E = T-Z-R_2$, where T is defined as in (v), liquid crystal mixtures and liquid crystal display devices containing compounds of this type.

6. Claims nos: 1-7 (in part), 11, 12

The compounds of formula (I), in which $E = T-Z-R_2$, where T is defined as in (vi), liquid crystal mixtures and liquid crystal display devices containing compounds of this type.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Application No

PCT/EP 00/08518

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4446836 A	29-06-1995	JP 7188661 A US 5853612 A	25-07-1995 29-12-1998
EP 0364923 A	25-04-1990	AT 92092 T DE 68907847 D DE 68907847 T ES 2044013 T JP 2196785 A JP 2692986 B US 5116530 A	15-08-1993 02-09-1993 25-11-1993 01-01-1994 03-08-1990 17-12-1997 26-05-1992
EP 0500072 A	26-08-1992	JP 3005063 B JP 4264192 A AT 122090 T DE 69202271 D DE 69202271 T ES 2071359 T US 5250218 A	31-01-2000 18-09-1992 15-05-1995 08-06-1995 05-10-1995 16-06-1995 05-10-1993
GB 2229179 A	19-09-1990	NONE	
DE 19740898 A	26-03-1998	BR 9704742 A FR 2753450 A GB 2317384 A, B JP 10139605 A	12-01-1999 20-03-1998 25-03-1998 26-05-1998
JP 63060981 A	17-03-1988	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08518

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07D409/12 C07D405/12 C07D333/28 C07D307/54 C07D413/12
C07D417/12 C07D239/26 C07D239/34 C09K19/04 C09K19/58
C09K19/34 C09K19/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07D C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr
X	DE 44 46 836 A (HOECHST AG) 29. Juni 1995 (1995-06-29) das ganze Dokument	1,2,4,6
X	BROWN J W ET AL: "SOME THREE-RING ESTERS CONTAINING A FIVE-MEMBERED HETEROAROMATIC RING. A COMPARISON OF LIQUID CRYSTAL PROPERTIES" MOLECULAR CRYSTALS AND LIQUID CRYSTALS (INC. NONLINEAR OPTICS),GB,GORDON AND BREACH SCIENCE PUBLISHERS, READING, Bd. 173, 1. August 1989 (1989-08-01), , Seiten 121-140, XP000082009 das ganze Dokument	1

-/-

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

I Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgetüht)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

I Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

S Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. März 2001

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

16.03.2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt P.B. 5818 Patentaan 2
NL 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340 2040 Fax: (+31-70) 340 3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Puetz, C

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	M.A. OSMAN ET AL: "stable liquid crystals with large negative dielectric anisotropy-III" MOLECULAR CRYSTALS AND LIQUID CRYSTALS, LETTERS, Bd. 82, 1983, Seiten 339-344, XP002161810 das ganze Dokument	1
A	EP 0 364 923 A (CANON KK) 25. April 1990 (1990-04-25) Ansprüche; Beispiele 14-38	1-4,6
A	EP 0 500 072 A (CANON KK) 26. August 1992 (1992-08-26) in der Anmeldung erwähnt Seite 6, Zeile 54 -Seite 8, Zeile 9 Seite 19, Zeile 1 -Seite 39, Zeile 50 Ansprüche; Beispiele 1-23	1-4,6
A	GB 2 229 179 A (MERCK PATENT GMBH) 19. September 1990 (1990-09-19) das ganze Dokument	1-6
A	D.F. ANDRES ET AL.: "reaction of thioglycolate with alpha-Fluoro-beta-(phenylthio)enones (or -enals): Synthesis of substituted alpha-Carboxy-gamma-fluorothiophenes" TETRAHEDRON LETTERS, Bd. 38, Nr. 6, - 1997 Seiten 1049-1052, XP002154187 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	8
A	C. CORRAL ET AL.: "the behaviour of vicinal alkyl aminothiophenecarboxylates in the sandmeyer and schiemann reactions" HETEROCYCLES, Bd. 23, Nr. 6, - 1985 XP000972048 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	9
A	DE 197 40 898 A (AMERICAN CYANAMID CO) 26. März 1998 (1998-03-26) Tabelle 2	1
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198817 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E13, AN 1988-115423 XP002161811 & JP 63 060981 A (KAWASAKI KASEI KOGYO KK) . 17. März 1988 (1988-03-17) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08518

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>TAKENAKA S ET AL: "The Sa-Sa transition in a homologous series of 4(4-alkoxyphenoxy)carbon"</p> <p>MOLECULAR CRYSTALS AND LIQUID CRYSTALS (INC. NONLINEAR OPTICS),GB,GORDON AND BREACH SCIENCE PUBLISHERS, READING, Bd. 131, Nr. 3/04, 1985, Seiten 257-271, XP002134543</p> <p>das ganze Dokument</p> <p>-----</p>	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/08518

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich _____
2. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich _____
3. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgetaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefodert.
3. ☒ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die
1-7 (alle teilweise, mit Bezug auf (I)(i) und (I)(ii)), 8-10
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung, diese ist in folgenden Ansprüchen enthalten:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt
- ☒ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-7 (alle teilweise), 8, 9, 10 (teilweise)

Die Verbindungen der Formel (I) mit $E = T-Z-R_2$ mit T wie definiert unter (i), Flüssigkristallmischungen und Flüssigkristallanzeigevorrichtungen enthaltend derartige Verbindungen, Verbindungen der Formel (II) und (III) und Verwendung der Verbindungen (II) und (III)

2. Ansprüche: 1-7 (alle teilweise)

Die Verbindungen der Formel (I) mit $E = T-Z-R_2$ mit T wie definiert unter (ii), Flüssigkristallmischungen und Flüssigkristallanzeigevorrichtungen enthaltend derartige Verbindungen

3. Ansprüche: 1-7 (alle teilweise)

Die Verbindungen der Formel (I) mit $E = T-Z-R_2$ mit T wie definiert unter (iii), Flüssigkristallmischungen und Flüssigkristallanzeigevorrichtungen enthaltend derartige Verbindungen

4. Ansprüche: 1-7 (alle teilweise)

Die Verbindungen der Formel (I) mit $E = T-Z-R_2$ mit T wie definiert unter (iv), Flüssigkristallmischungen und Flüssigkristallanzeigevorrichtungen enthaltend derartige Verbindungen

5. Ansprüche: 1-7 (alle teilweise)

Die Verbindungen der Formel (I) mit $E = T-Z-R_2$ mit T wie definiert unter (v), Flüssigkristallmischungen und Flüssigkristallanzeigevorrichtungen enthaltend derartige Verbindungen

6. Ansprüche: 1-7 (teilweise), 11, 12

Die Verbindungen der Formel (I) mit $E = T-Z-R_2$ mit T wie definiert unter (vi), Flüssigkristallmischungen und Flüssigkristallanzeigevorrichtungen enthaltend derartige Verbindungen

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die der Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08518

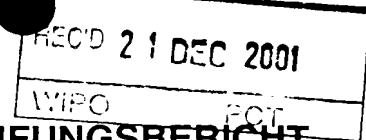
Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4446836 A	29-06-1995	JP 7188661 A	25-07-1995
		US 5853612 A	29-12-1998
EP 0364923 A	25-04-1990	AT 92092 T	15-08-1993
		DE 68907847 D	02-09-1993
		DE 68907847 T	25-11-1993
		ES 2044013 T	01-01-1994
		JP 2196785 A	03-08-1990
		JP 2692986 B	17-12-1997
		US 5116530 A	26-05-1992
EP 0500072 A	26-08-1992	JP 3005063 B	31-01-2000
		JP 4264192 A	18-09-1992
		AT 122090 T	15-05-1995
		DE 69202271 D	08-06-1995
		DE 69202271 T	05-10-1995
		ES 2071359 T	16-06-1995
		US 5250218 A	05-10-1993
GB 2229179 A	19-09-1990	KEINE	
DE 19740898 A	26-03-1998	BR 9704742 A	12-01-1999
		FR 2753450 A	20-03-1998
		GB 2317384 A, B	25-03-1998
		JP 10139605 A	26-05-1998
JP 63060981 A	17-03-1988	KEINE	

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)



T 6

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts H60582PC /ih	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/08518	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 31/08/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 01/09/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C07D409/12		
Anmelder CLARIANT INTERNATIONAL LTD		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.



2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 7 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 3 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☒ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☒ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☒ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 30/03/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 19.12.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Friebe, F Tel. Nr. +49 89 2399 8552 



I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-70 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1 (Teil), 11, 12 ursprüngliche Fassung

1 (Teil) eingegangen am 06/09/2001 mit Schreiben vom 05/09/2001

1 (Teil), 2-10 eingegangen am 27/11/2001 mit Schreiben vom 26/11/2001

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:



- ☐ Beschreibung, Seiten:
☐ Ansprüche, Nr.:
☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

III. Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit

1. Folgende Teile der Anmeldung wurden nicht daraufhin geprüft, ob die beanspruchte Erfindung als neu, auf erfinderischer Tätigkeit beruhend (nicht offensichtlich) und gewerblich anwendbar anzusehen ist:

- ☐ die gesamte internationale Anmeldung.
☒ Ansprüche Nr. 11,12.

Begründung:

- ☐ Die gesamte internationale Anmeldung, bzw. die obengenannten Ansprüche Nr. beziehen sich auf den nachstehenden Gegenstand, für den keine internationale vorläufige Prüfung durchgeführt werden braucht (*genaue Angaben*):
- ☐ Die Beschreibung, die Ansprüche oder die Zeichnungen (*machen Sie hierzu nachstehend genaue Angaben*) oder die obengenannten Ansprüche Nr. sind so unklar, daß kein sinnvolles Gutachten erstellt werden konnte (*genaue Angaben*):
- ☐ Die Ansprüche bzw. die obengenannten Ansprüche Nr. sind so unzureichend durch die Beschreibung gestützt, daß kein sinnvolles Gutachten erstellt werden konnte.
- ☒ Für die obengenannten Ansprüche Nr. 11,12 wurde kein internationaler Recherchenbericht erstellt.

2. Eine sinnvolle internationale vorläufige Prüfung kann nicht durchgeführt werden, weil das Protokoll der Nukleotid- und/oder Aminosäuresequenzen nicht dem in Anlage C der Verwaltungsvorschriften vorgeschriebenen Standard entspricht:

- ☐ Die schriftliche Form wurde nicht eingereicht bzw. entspricht nicht dem Standard.
☐ Die computerlesbare Form wurde nicht eingereicht bzw. entspricht nicht dem Standard.



IV. Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung

1. Auf die Aufforderung zur Einschränkung der Ansprüche oder zur Zahlung zusätzlicher Gebühren hat der Anmelder:
 - ☐ die Ansprüche eingeschränkt.
 - ☐ zusätzliche Gebühren entrichtet.
 - ☐ zusätzliche Gebühren unter Widerspruch entrichtet.
 - ☐ weder die Ansprüche eingeschränkt noch zusätzliche Gebühren entrichtet.
2. ☐ Die Behörde hat festgestellt, daß das Erfordernis der Einheitlichkeit der Erfindung nicht erfüllt ist, und hat gemäß Regel 68.1 beschlossen, den Anmelder nicht zur Einschränkung der Ansprüche oder zur Zahlung zusätzlicher Gebühren aufzufordern.
3. Die Behörde ist der Auffassung, daß das Erfordernis der Einheitlichkeit der Erfindung nach den Regeln 13.1, 13.2 und 13.3
 - ☐ erfüllt ist
 - ☐ aus folgenden Gründen nicht erfüllt ist:
4. Daher wurde zur Erstellung dieses Berichts eine internationale vorläufige Prüfung für folgende Teile der internationalen Anmeldung durchgeführt:
 - ☐ alle Teile.
 - ☒ die Teile, die sich auf die Ansprüche Nr. 1-10 (i); (ii) beziehen.

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche 1-10 (i, ii) Nein: Ansprüche
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche 1-10 (i, ii) Nein: Ansprüche
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche 1-10 (i, ii) Nein: Ansprüche

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung



Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:
siehe Beiblatt



Punkt III, IV:

Der vom Recherchenprüfer vorgebrachte Einheitlichkeitseinwand wird aufrechterhalten (siehe die ausführliche Begründung des Recherchenprüfers in der Anlage zur Aufforderung zur Zahlung zusätzlicher Gebühren); die vorgenommene Einteilung in die Gruppen 1 bis 6 wird beibehalten.

Die Anmelderin hat eine weitere Recherchegebühr für die Verbindungen der Gruppe 2 gezahlt. Gegenstand der Prüfung nach Kapitel II PCT sind demnach die Gruppen 1 und 2, die im folgenden gesondert behandelt werden.

Punkt V:

Gruppe I: Ansprüche 1-7 (teilw.), 8,9, 10 / F-Thiophen-endgruppe (i)

Flüssigkristalline Verbindungen mit einer Thiophen Endgruppe sind bereits aus dem Stand der Technik bekannt; die Anmelderin wird auf den Intern. Recherchenbericht verwiesen, ohne dass einzelne Dokumente speziell hervorgehoben werden. Aus diesen Dokumenten, auch in der Zusammenschau, geht jedoch die im vorliegenden Fall vorgeschlagene Fluor-Substitution nicht hervor und wird auch durch diese nicht nahegelegt. Dieser Teil der Anmeldung scheint somit dem Erfordernis von Art.33(2) (3) PCT zu genügen.

Was die Zwischenproduktansprüche anbetrifft (Ansprüche 8 und 9) sei auf das paper von **D.F.ANDRES et al. Tetrahedron Lett. 38/6** 1049 (1997) (D1) verwiesen (Tabelle auf Seite 1051, siehe die Verbindung 2F in Verbindung mit den Angaben zu Run 5). Demgegenüber hat sich die Anmelderin durch Aufnahme eines Disclaimers bzgl. des Alkyl-Restes abgegrenzt.

Gruppe II: Ansprüche 1-7 (teilw.) / Furandiyl-endgruppe (ii)

Gegenstand dieser Gruppe sind flüssigkristalline Verbindungen mit einer Furan-2,5-diyl oder Furan-2,4-diyl Endgruppe. Relevant für derartige Verbindungen sind die folgenden Dokumente:

DE 4446836 (D2) - siehe das Beispiel 5; von Bedeutung ist ferner der Absatz



Seite 2 unten bis Seite 3 oben, wo bereits auf die höhere Schaltgeschwindigkeit hingewiesen wird.

J.W.BROWN et al. Mol.Cryst.Liq.Cryst. 173, 121 (1989) (D3) siehe die Verbindungen (III) und (IV) auf der Seite 122 sowie die Verbindung der Fig.5, ferner die Angaben auf der Seite 132.

M.A.OSMAN et al. Mol.Cryst.Liq.Cryst. 82, 339 (1983) (D4) siehe die Verbindung 6 des Reaktionsschemas 2 in Verbindung mit der Definition von R gemäss Tabelle 2.

siehe auch **JP 63060981 (D5)** sowie **Takenaka et al. Mol.Cryst.Liqu.Cryst. 131** 257 (1985) (D6).

Mit Blick auf diesen Stand der Technik hat die Anmelderin im Anspruch 1 die folgenden Präzisierungen vorgenommen:

- die Definition von R^2 wurde durch Streichen der Bedeutung Wasserstoff eingeschränkt, demnach kommen für diesen Verbindungstyp nur noch durch Alkyl substituierte Furan-Endgruppen in Betracht, ferner
- wurde am Ende der Definition von M^1/M^2 die Massgabe aufgenommen, dass wenn T Furan-2,5-diyl oder Furan-2,4-diyl bedeutet, M^1 eine Einfachbindung ist.

Dieser Anmeldungsgegenstand ist damit ebenfalls vom relevanten Stand der Technik abgegrenzt. Ferner überzeugt auch die Argumentation der Anmelderin hinsichtlich der erfinderischen Tätigkeit, wonach sich die anspruchsgemässen Verbindungen hinsichtlich ihres Eigenschaftsprofils (ferroelektrische Flüssigkristallmischungen für Aktivmatrix-Elemente) nicht in naheliegender Weise aus dem Stand der Technik ergeben. Strukturell von Bedeutung ist die Kombination von alkylsubstituierter Furan Endgruppe plus direkt miteinander verbundenen Cyclen A^1/A^3 (für $a=1$) als Basiselement.

Punkt VII:

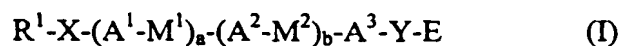
Bei Eintritt in die nat./reg. Phase sollten die Dokumente D1 bis D4 in der Beschreibung genannt werden; Regel 5.1 (a) (ii) PCT. Ferner ist die Beschreibung anzupassen.



Patentansprüche

5

1. Fünfring-Verbindungen der Formel (I),



10 wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

E einen Fünfring enthaltender Rest T-Z-R² mit den Bedeutungen:

- (i) T ungerichtet
- 15 4-Fluorthiophen-2,5-diyl, 3-Fluorthiophen-2,5-diyl,
3-Fluorthiophen-2,4-diyl oder 5-Fluorthiophen-2,4-diyl
- Z eine Einfachbindung oder -O-
- R² Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit
oder ohne asymmetrische C-Atome) mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei
20 eine nicht terminale CH₂-Gruppe durch -O- oder -OC(=O)- oder
-C(=O)O- ersetzt sein kann und/oder ein oder mehrere H-Atome
durch F ersetzt sein können mit den Maßgaben,
b) daß die dem Thiophen nächste -CH₂-Gruppe dann nicht durch
-O- ersetzt sein kann, wenn Z -O- ist
- 25 b) R² nur dann Wasserstoff sein kann, wenn Z eine Einfachbindung
ist,
- (ii) T Furan-2,5-diyl oder Furan-2,4-diyl
- Z eine Einfachbindung oder -O-
- 30 R² ~~Wasserstoff oder~~ ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit
oder ohne asymmetrische C-Atome) mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei



Druckexemplar

M^1 , M^2 sind unabhängig voneinander ungerichtet

-OC(=O)-, -OCH₂-, -CH₂CH₂-, -OC(=O)CH₂CH₂-, -OCH₂CH₂CH₂-,
-C≡C-, -CH₂CH₂CH₂CH₂- oder eine Einfachbindung,

5 wenn T Furan-2,5-diyl oder Furan-2,4-diyl bedeutet, ist M^1 eine Einfachbindung;

a, b sind unabhängig voneinander gleich 0 oder 1.

2. Flüssigkristallmischung enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (I)
10 gemäß Anspruch 1.

3. Flüssigkristallmischung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,01
bis 80 Gew.-% an einer oder mehreren Verbindungen der Formel (I) enthält.

15 4. Flüssigkristallmischung nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß
sie ferroelektrisch (chiral smektisch) ist.

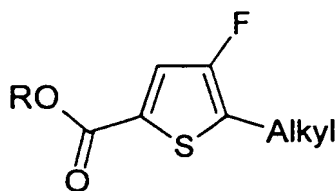
5. Flüssigkristallmischung nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß
sie nematisch ist.

20 6. Ferroelektrische Schalt- und/oder Anzeigevorrichtung, enthaltend eine
ferroelektrische Flüssigkristallmischung gemäß Anspruch 4.

7. Ferroelektrische Schalt- und/oder Anzeigevorrichtung gemäß Anspruch 6,
25 dadurch gekennzeichnet, daß sie Aktivmatrixelemente enthält und die
Flüssigkristallschicht eine monostabile Monodomäne ausbildet.



8. 5-Alkyl-4-fluor-thiophen-2-carbonsäuren der Formel (II)



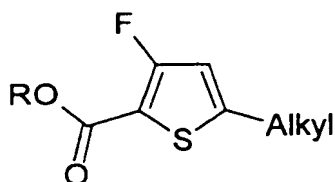
(II)

5

in der Alkyl ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest von 2 bis 16 C-Atomen, ausgenommen tert.-Butyl, und R Wasserstoff, Alkalimetall, Erdalkalimetall (1/2), ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest von 1 bis 16 Atomen, ausgenommen Methyl und tert.-Butyl, ist, oder entsprechende Säurehalogenide.

10

9. 5-Alkyl-3-fluor-thiophen-2-carbonsäuren der Formel (III)



(III)

15

in der Alkyl ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest von 2 bis 16 C-Atomen und R Wasserstoff, Alkalimetall, Erdalkalimetall (1/2), ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest von 1 bis 16 Atomen ist, oder entsprechende Säurehalogenide.

20

10. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formeln (II) und (III) gemäß Ansprüchen 8 und 9 für die Herstellung von Flüssigkristallen, ~~Agrochemikalien~~ ~~und Pharmazeutika~~



VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

Absender: MIT DER INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN
PRÜFUNG BEAUFTRAGTE BEHÖRDE

An:

ISENBRUCK, Günter
BARDEHLE PAGENBERG DOST
ALTENBURG GEISSLER ISENBRUCK
Theodor-Heuss-Anlage 12
D-68165 Mannheim
ALLEMAGNE

PCT

MITTEILUNG ÜBER DIE ÜBERSENDUNG
DES INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN
PRÜFUNGSBERICHTS
(Regel 71.1 PCT)

01.01.2002
28. Monats-
frist

Absendedatum
(Tag/Monat/Jahr)

19.12.2001

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts
H60582PC /ih

WICHTIGE MITTEILUNG

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP00/08518

Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)
31/08/2000

Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)
01/09/1999

Anmelder

CLARIANT INTERNATIONAL LTD

1. Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß ihm die mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde hiermit den zu der internationalen Anmeldung erstellten internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen, übermittelt.
2. Eine Kopie des Berichts wird - gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen - dem Internationalen Büro zur Weiterleitung an alle ausgewählten Ämter übermittelt.
3. Auf Wunsch eines ausgewählten Amtes wird das Internationale Büro eine Übersetzung des Berichts (jedoch nicht der Anlagen) ins Englische anfertigen und diesem Amt übermitteln.
4. **ERINNERUNG**

Zum Eintritt in die nationale Phase hat der Anmelder vor jedem ausgewählten Amt innerhalb von 30 Monaten ab dem Prioritätsdatum (oder in manchen Ämtern noch später) bestimmte Handlungen (Einreichung von Übersetzungen und Entrichtung nationaler Gebühren) vorzunehmen (Artikel 39 (1)) (siehe auch die durch das Internationale Büro im Formblatt PCT/IB/301 übermittelte Information).

Ist einem ausgewählten Amt eine Übersetzung der internationalen Anmeldung zu übermitteln, so muß diese Übersetzung auch Übersetzungen aller Anlagen zum internationalen vorläufigen Prüfungsbericht enthalten. Es ist Aufgabe des Anmelders, solche Übersetzungen anzufertigen und den betroffenen ausgewählten Ämtern direkt zuzuleiten.

Weitere Einzelheiten zu den maßgebenden Fristen und Erfordernissen der ausgewählten Ämter sind Band II des PCT-Leitfadens für Anmelder zu entnehmen.

Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde



Europäisches Patentamt
D-80298 München
Tel. +49 89 2399 - 0 Fax +49 89 2399-8072
Fax +49 89 2399 - 4465

Bevollmächtigter Bediensteter

THORNTON, J

Tel. +49 89 2399-8072





VERTRAG ÜBER INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts H60582PC /ih	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/08518	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 31/08/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 01/09/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C07D409/12		
Anmelder CLARIANT INTERNATIONAL LTD		


1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 7 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 3 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☒ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☒ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☒ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 30/03/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 19.12.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Fax 523656 epmu d Fax +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Friebel, F Tel. Nr. +49 89 2399 8552





I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-70 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1 (Teil), 11, 12 ursprüngliche Fassung

1 (Teil) eingegangen am 06/09/2001 mit Schreiben vom 05/09/2001

1 (Teil), 2-10 eingegangen am 27/11/2001 mit Schreiben vom 26/11/2001

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:



INTERNATIONALER VORLAUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/08518

- ☐ Beschreibung, Seiten:
☐ Ansprüche, Nr.:
☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

III. Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit

1. Folgende Teile der Anmeldung wurden nicht daraufhin geprüft, ob die beanspruchte Erfindung als neu, auf erfinderischer Tätigkeit beruhend (nicht offensichtlich) und gewerblich anwendbar anzusehen ist:

- ☐ die gesamte internationale Anmeldung.
☒ Ansprüche Nr. 11,12.

Begründung:

- ☐ Die gesamte internationale Anmeldung, bzw. die obengenannten Ansprüche Nr. beziehen sich auf den nachstehenden Gegenstand, für den keine internationale vorläufige Prüfung durchgeführt werden braucht (*genaue Angaben*):
- ☐ Die Beschreibung, die Ansprüche oder die Zeichnungen (*machen Sie hierzu nachstehend genaue Angaben*) oder die obengenannten Ansprüche Nr. sind so unklar, daß kein sinnvolles Gutachten erstellt werden konnte (*genaue Angaben*):
- ☐ Die Ansprüche bzw. die obengenannten Ansprüche Nr. sind so unzureichend durch die Beschreibung gestützt, daß kein sinnvolles Gutachten erstellt werden konnte.
- ☒ Für die obengenannten Ansprüche Nr. 11,12 wurde kein internationaler Recherchenbericht erstellt.
2. Eine sinnvolle internationale vorläufige Prüfung kann nicht durchgeführt werden, weil das Protokoll der Nukleotid- und/oder Aminosäuresequenzen nicht dem in Anlage C der Verwaltungsvorschriften vorgeschriebenen Standard entspricht:

- ☐ Die schriftliche Form wurde nicht eingereicht bzw. entspricht nicht dem Standard.
☐ Die computerlesbare Form wurde nicht eingereicht bzw. entspricht nicht dem Standard.



IV. Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung

1. Auf die Aufforderung zur Einschränkung der Ansprüche oder zur Zahlung zusätzlicher Gebühren hat der Anmelder:
 - ☐ die Ansprüche eingeschränkt.
 - ☐ zusätzliche Gebühren entrichtet.
 - ☐ zusätzliche Gebühren unter Widerspruch entrichtet.
 - ☐ weder die Ansprüche eingeschränkt noch zusätzliche Gebühren entrichtet.
2. ☐ Die Behörde hat festgestellt, daß das Erfordernis der Einheitlichkeit der Erfindung nicht erfüllt ist, und hat gemäß Regel 68.1 beschlossen, den Anmelder nicht zur Einschränkung der Ansprüche oder zur Zahlung zusätzlicher Gebühren aufzufordern.
3. Die Behörde ist der Auffassung, daß das Erfordernis der Einheitlichkeit der Erfindung nach den Regeln 13.1, 13.2 und 13.3
 - ☐ erfüllt ist
 - ☐ aus folgenden Gründen nicht erfüllt ist:
4. Daher wurde zur Erstellung dieses Berichts eine internationale vorläufige Prüfung für folgende Teile der internationalen Anmeldung durchgeführt:
 - ☐ alle Teile.
 - ☒ die Teile, die sich auf die Ansprüche Nr. 1-10 (i); (ii) beziehen.

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche 1-10 (i, ii)
	Nein: Ansprüche
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche 1-10 (i, ii)
	Nein: Ansprüche
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche 1-10 (i, ii)
	Nein: Ansprüche

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung



**INTERNATIONALER VORLAUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/08518

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:
siehe Beiblatt



Punkt III, IV:

Der vom Recherchenprüfer vorgebrachte Einheitlichkeitseinwand wird aufrechterhalten (siehe die ausführliche Begründung des Recherchenprüfers in der Anlage zur Aufforderung zur Zahlung zusätzlicher Gebühren); die vorgenommene Einteilung in die Gruppen 1 bis 6 wird beibehalten.

Die Anmelderin hat eine weitere Recherchegebühr für die Verbindungen der Gruppe 2 gezahlt. Gegenstand der Prüfung nach Kapitel II PCT sind demnach die Gruppen 1 und 2, die im folgenden gesondert behandelt werden.

Punkt V:

Gruppe I: Ansprüche 1-7 (teilw.), 8,9, 10 / F-Thiophen-endgruppe (i)

Flüssigkristalline Verbindungen mit einer Thiophen Endgruppe sind bereits aus dem Stand der Technik bekannt; die Anmelderin wird auf den Intern. Recherchenbericht verwiesen, ohne dass einzelne Dokumente speziell hervorgehoben werden. Aus diesen Dokumenten, auch in der Zusammenschau, geht jedoch die im vorliegenden Fall vorgeschlagene Fluor-Substitution nicht hervor und wird auch durch diese nicht nahegelegt. Dieser Teil der Anmeldung scheint somit dem Erfordernis von Art.33(2) (3) PCT zu genügen.

Was die Zwischenproduktansprüche anbetrifft (Ansprüche 8 und 9) sei auf das paper von **D.F.ANDRES et al. Tetrahedron Lett. 38/6** 1049 (1997) (D1) verwiesen (Tabelle auf Seite 1051, siehe die Verbindung 2F in Verbindung mit den Angaben zu Run 5). Demgegenüber hat sich die Anmelderin durch Aufnahme eines Disclaimers bzgl. des Alkyl-Restes abgegrenzt.

Gruppe II: Ansprüche 1-7 (teilw.) / Furandiyl-endgruppe (ii)

Gegenstand dieser Gruppe sind flüssigkristalline Verbindungen mit einer Furan-2,5-diyl oder Furan-2,4-diyl Endgruppe. Relevant für derartige Verbindungen sind die folgenden Dokumente:

DE 4446836 (D2) - siehe das Beispiel 5; von Bedeutung ist ferner der Absatz



Seite 2 unten bis Seite 3 oben, wo bereits auf die höhere Schaltgeschwindigkeit hingewiesen wird.

J.W.BROWN et al. Mol.Cryst.Liq.Cryst. 173, 121 (1989) (D3) siehe die Verbindungen (III) und (IV) auf der Seite 122 sowie die Verbindung der Fig.5, ferner die Angaben auf der Seite 132.

M.A.OSMAN et al. Mol.Cryst.Liq.Cryst. 82, 339 (1983) (D4) siehe die Verbindung 6 des Reaktionsschemas 2 in Verbindung mit der Definition von R gemäss Tabelle 2.

siehe auch **JP 63060981 (D5)** sowie **Takenaka et al. Mol.Cryst.Liqu.Cryst. 131** 257 (1985) (D6).

Mit Blick auf diesen Stand der Technik hat die Anmelderin im Anspruch 1 die folgenden Präzisierungen vorgenommen:

- die Definition von R^2 wurde durch Streichen der Bedeutung Wasserstoff eingeschränkt, demnach kommen für diesen Verbindungstyp nur noch durch Alkyl substituierte Furan-Endgruppen in Betracht, ferner
- wurde am Ende der Definition von M^1/M^2 die Massgabe aufgenommen, dass wenn T Furan-2,5-diyl oder Furan-2,4-diyl bedeutet, M^1 eine Einfachbindung ist.

Dieser Anmeldungsgegenstand ist damit ebenfalls vom relevanten Stand der Technik abgegrenzt. Ferner überzeugt auch die Argumentation der Anmelderin hinsichtlich der erfinderischen Tätigkeit, wonach sich die anspruchsgemässen Verbindungen hinsichtlich ihres Eigenschaftsprofils (ferroelektrische Flüssigkristallmischungen für Aktivmatrix-Elemente) nicht in naheliegender Weise aus dem Stand der Technik ergeben. Strukturell von Bedeutung ist die Kombination von alkylsubstituierter Furan Endgruppe plus direkt miteinander verbundenen Cyclen A^1/A^3 (für $a=1$) als Basiselement.

Punkt VII:

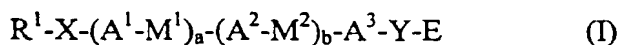
Bei Eintritt in die nat./reg. Phase sollten die Dokumente D1 bis D4 in der Beschreibung genannt werden; Regel 5.1 (a) (ii) PCT. Ferner ist die Beschreibung anzupassen.



Patentansprüche

5

1. Fünfring-Verbindungen der Formel (I),



10 wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

E einen Fünfring enthaltender Rest T-Z-R² mit den Bedeutungen:

- (i) T ungerichtet
15 4-Fluorthiophen-2,5-diyl, 3-Fluorthiophen-2,5-diyl,
3-Fluorthiophen-2,4-diyl oder 5-Fluorthiophen-2,4-diyl
Z eine Einfachbindung oder -O-
R² Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit
oder ohne asymmetrische C-Atome) mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei
20 eine nicht terminale CH₂-Gruppe durch -O- oder -OC(=O)- oder
-C(=O)O- ersetzt sein kann und/oder ein oder mehrere H-Atome
durch F ersetzt sein können mit den Maßgaben,
b) daß die dem Thiophen nächste -CH₂-Gruppe dann nicht durch
-O- ersetzt sein kann, wenn Z -O- ist
25 b) R² nur dann Wasserstoff sein kann, wenn Z eine Einfachbindung
ist,
- (ii) T Furan-2,5-diyl oder Furan-2,4-diyl
Z eine Einfachbindung oder -O-
30 R² ~~Wasserstoff oder~~ ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit
oder ohne asymmetrische C-Atome) mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei



Druckexemplar

M^1 , M^2 sind unabhängig voneinander ungerichtet

-OC(=O)-, -OCH₂-, -CH₂CH₂-, -OC(=O)CH₂CH₂-, -OCH₂CH₂CH₂-,
-C≡C-, -CH₂CH₂CH₂CH₂- oder eine Einfachbindung,

5 wenn T Furan-2,5-diyl oder Furan-2,4-diyl bedeutet, ist M^1 eine Einfachbindung;

a, **b** sind unabhängig voneinander gleich 0 oder 1.

10 2. Flüssigkristallmischung enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (I)
gemäß Anspruch 1.

3. Flüssigkristallmischung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,01
bis 80 Gew.-% an einer oder mehreren Verbindungen der Formel (I) enthält.

15 4. Flüssigkristallmischung nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß
sie ferroelektrisch (chiral smektisch) ist.

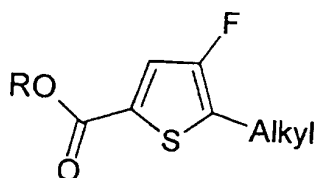
5. Flüssigkristallmischung nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß
sie nematisch ist.
20

6. Ferroelektrische Schalt- und/oder Anzeigevorrichtung, enthaltend eine
ferroelektrische Flüssigkristallmischung gemäß Anspruch 4.

7. Ferroelektrische Schalt- und/oder Anzeigevorrichtung gemäß Anspruch 6,
25 dadurch gekennzeichnet, daß sie Aktivmatrixelemente enthält und die
Flüssigkristallschicht eine monostabile Monodomäne ausbildet.



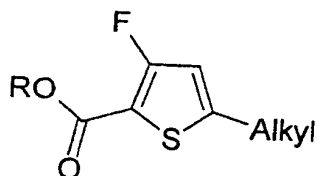
8. 5-Alkyl-4-fluor-thiophen-2-carbonsäuren der Formel (II)



(II)

in der Alkyl ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest von 2 bis 16 C-Atomen, ausgenommen tert.-Butyl, und R Wasserstoff, Alkalimetall, Erdalkalimetall (1/2), ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest von 1 bis 16 Atomen, ausgenommen Methyl und tert.-Butyl, ist, oder entsprechende Säurehalogenide.

9. 5-Alkyl-3-fluor-thiophen-2-carbonsäuren der Formel (III)



(III)

in der Alkyl ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest von 2 bis 16 C-Atomen und R Wasserstoff, Alkalimetall, Erdalkalimetall (1/2), ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest von 1 bis 16 Atomen ist, oder entsprechende Säurehalogenide.

10. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formeln (II) und (III) gemäß Ansprüchen 8 und 9 für die Herstellung von Flüssigkristallen, Agrochemikalien und Pharmazeutika



VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESSENS

Absender: DIE MIT DER INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN
PRÜFUNG BEAUFTRAGTE BEHÖRDE

PCT

An

ISENBRUCK, Günter
BARDEHLE PAGENBERG DOST
ALTENBURG GEISSLER ISENBRUCK
Theodor-Heuss-Anlage 12
D-68165 Mannheim
ALLEMAGNE

Patent- u. Rechtsanwälte
Mannheim

03. MAI 2001

Frist:
Bear.:

MITTEILUNG ÜBER DEN EINGANG DES
ANTRAGS BEI DER ZUSTÄNDIGEN MIT DER
INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN PRÜFUNG
BEAUFTRAGTEN BEHÖRDE

(Regeln 59.3 e) und 61.1 b) Satz 1 PCT sowie
Abschnitt 601 a) der Verwaltungsvorschriften)

Absendedatum
(Tag/Monat/Jahr)

02.05.01

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts

H60582PC /ih

WICHTIGE MITTEILUNG

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08518

Internationales Anmeldedatum
(Tag/Monat/Jahr)

31/08/2000

Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)

01/09/1999

Anmelder

CLARIANT INTERNATIONAL LTD

1. Dem Anmelder wird **mitgeteilt**, daß die mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde nachstehendes Datum als Eingangsdatum des Antrags auf internationale vorläufige Prüfung der internationalen Anmeldung betrachtet:

30/03/2001

2. Dieses Eingangsdatum entspricht:

- ☒ dem tatsächlichen Eingangsdatum des Antrags bei der Behörde (Regel 61.1 b)).
☐ dem tatsächlichen Datum, an dem der Antrag für die Behörde entgegengenommen worden ist (Regel 59.3 e)).
☐ dem Datum, an dem die Behörde auf die Aufforderung zur Behebung von Mängeln des Antrags (Formblatt PCT/IPEA/404) hin die erforderlichen Berichtigungen erhalten hat.

3. ☐ **ACHTUNG:** Das Eingangsdatum liegt **NACH** dem Ablauf von 19 Monaten ab dem Prioritätsdatum. Folglich führt die im Antrag erfolgte Auswahl von Vertragsstaaten nicht zu einer Verschiebung des Eintritts in die nationale Phase bis zu 30 (oder in manchen Ämtern mehr) Monaten ab dem Prioritätsdatum (Artikel 39 (1)). Daher müssen die für den Eintritt in die nationale Phase erforderlichen Handlungen innerhalb von 20 (oder in manchen Ämtern mehr) Monaten ab dem Prioritätsdatum (Artikel 22) vorgenommen werden. Nähere Einzelheiten sind dem *PCT-Leitfaden für Anmelder*, BAND II zu entnehmen.

☐ (falls zutreffend) Diese Mitteilung gilt als Bestätigung der am _____
per Telefon, Fax oder persönlich erteilten Auskunft.

4. Nur wenn Punkt 3 zutrifft, wurde dem Internationalen Büro ein Exemplar dieser Mitteilung übermittelt.

Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen
Prüfung beauftragten Behörde



Europäisches Patentamt
D-80298 München
Tel. (+49-89) 2399-0, Tx: 523656 epmu d
Fax: (+49-89) 2399-4465

Bevollmächtigter Bediensteter

CHURCHER G

Tel. (+49-89) 2399-2545





PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

ISENBRUCK, Günter
 Bardehle, Pagani, Rechtsanwälte
 Altenburg, Geissler, Isenbrück
 Theodor-Heuss-Anlage 12
 D-68165 Mannheim
 ALLEMAGNE

Frist:
 Bear.:

Date of mailing (day/month/year) 25 October 2000 (25.10.00)	
Applicant's or agent's file reference H60582PC /ih	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/EP00/08518	International filing date (day/month/year) 31 August 2000 (31.08.00)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 01 September 1999 (01.09.99)
Applicant CLARIANT INTERNATIONAL LTD et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An **asterisk(*)** appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The **letters "NR"** appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
01 Sept 1999 (01.09.99)	199 41 649.4	DE	03 Octo 2000 (03.10.00)
01 Sept 1999 (01.09.99)	199 41 651.6	DE	03 Octo 2000 (03.10.00)
01 Sept 1999 (01.09.99)	199 41 650.8	DE	03 Octo 2000 (03.10.00)
01 Sept 1999 (01.09.99)	199 41 653.2	DE	03 Octo 2000 (03.10.00)
01 Sept 1999 (01.09.99)	199 41 654.0	DE	03 Octo 2000 (03.10.00)
01 Sept 1999 (01.09.99)	199 41 656.7	DE	03 Octo 2000 (03.10.00)

The International Bureau of WIPO
 34, chemin des Colombettes
 1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

N. Wagner

Telephone No. (41-22) 338.83.38



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. März 2001 (08.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/16131 A2

(51) Internationale Patentklassifikation: **C07D 409/12**,
405/12, 333/28, 307/54, 413/12, 417/12, 239/26, 239/34,
C09K 19/04

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP00/08518**

(22) Internationales Anmeldedatum:
31. August 2000 (31.08.2000)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
199 41 649.4 1. September 1999 (01.09.1999) DE
199 41 651.6 1. September 1999 (01.09.1999) DE
199 41 650.8 1. September 1999 (01.09.1999) DE
199 41 653.2 1. September 1999 (01.09.1999) DE
199 41 654.0 1. September 1999 (01.09.1999) DE
199 41 656.7 1. September 1999 (01.09.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **CLARIANT INTERNATIONAL LTD [CH/CH]**;
Rothausstrasse 61, CH-4132 Muttenz (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HORNUNG, Bar-
bara [DE/DE]**; Schulstrasse 21 A, D-63594 Hasselroth

(DE), **NONAKA, Toshiaki [JP/JP]**; Kubo 1-18-10
Kakegawa-shi, Shizuoka Pref. 436-0027 (JP). **OGAWA,
Ayako [JP/JP]**; 1-6-19-101 Shimomata-Minami,
Kakegawa-city, Shizuoka 436-0026 (JP). **SCHMIDT,
Wolfgang [DE/DE]**; Staffordstrasse 5A, D-63303 Dreie-
ich (DE). **WINGEN, Rainer [DE/DE]**; Langenhainer Weg
11, D-65795 Hattersheim (DE).

(74) **Anwalt: ISENBRUCK, Günter**; Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-An-
lage 12, D-68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): DE, JP, KR, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

Veröffentlicht:

— Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: FIVE MEMBERED-RING COMPOUNDS AND UTILIZATION THEREOF IN LIQUID CRYSTAL MIXTURES

(54) Bezeichnung: FÜNFRING-VERBINDUNGEN UND IHRE VERWENDUNG IN FLÜSSIGKRISTALLINEN MISCHUN-
GEN

(57) Abstract: The invention relates to fluorinated five-membered ring-compounds of formula (I), $R^1-X-(A^1-M^1)_a-(A^2-M^2)_b-A^3-Y-E$ (I) wherein E is a five-membered ring containing T-Z-R² radical and T is non-directed 4-fluorothiophen-2,5-diyl, 3-fluorothiophen-2,5-diyl, 3-fluorothiophen-2,4-diyl, 5-fluorothiophen-2,4-diyl, furan-2,5-diyl, furan-2,4-diyl, isoxazol-3,5-diyl, thiazol-2,5-diyl, thiazol-2,4-diyl, cyclopentan-1,3-diyl, cyclopenten-1,3-diyl, R¹ and R² are hydrogen, X is a simple compound, -O- is, OC(=O)-, -C(=O)O- or -OC(=O)O-, Y is -OC(=O)-, -OCH₂-, -CH₂CH₂-, Z is a simple compound or -O-, A¹, A², A³ are separate phenylen-1,4-diyls, M¹, M² are non-directed and independent of each other -OC(=O)-, -OCH₂-, -CH₂CH₂-, -OC(=O)CH₂CH₂-, -OCH₂CH₂CH₂-, -C≡C-, -CH₂CH₂CH₂CH₂- or are a simple compound, a, b are independent of each other and are equal to 0 or 1, and are utilized in liquid crystal mixtures.

(57) Zusammenfassung: Fluorierte Fünfring-Verbindungen der Formel (I): $R^1-X-(A^1-M^1)_a-(A^2-M^2)_b-A^3-Y-E$, wobei E ein einen Fünfring enthaltender Rest T-Z-R² ist und beispielsweise T ungerichtet 4-Fluorothiophen-2,5-diyl, 3-Fluorothiophen-2,5-diyl, 3-Fluorothiophen-2,4-diyl, 5-Fluorothiophen-2,4-diyl, Furan-2,5-diyl, Furan-2,4-diyl, Isoxazol-3,5-diyl, Thiazol-2,5-diyl, Thiazol-2,4-diyl, Cyclopentan-1,3-diyl, Cyclopenten-1,3-diyl ist, R¹ und R² Wasserstoff sind, X eine Einfachbindung, -O-, OC(=O)-, -C(=O)O- oder -OC(=O)O- ist, Y -OC(=O)-, -OCH₂-, -CH₂CH₂- ist, Z eine Einfachbindung oder -O- ist, A¹, A², A³ unabhängig voneinander Phenylen-1,4-diyl sind, M¹, M² unabhängig voneinander ungerichtet -OC(=O)-, -OCH₂-, -CH₂CH₂-, -OC(=O)CH₂CH₂-, -OCH₂CH₂CH₂-, -C≡C-, -CH₂CH₂CH₂CH₂- oder eine Einfachbindung sind, a, b unabhängig voneinander gleich 0 oder 1 sind, werden in FLC-Mischungen eingesetzt.



WO 01/16131 A2



Fünfring-Verbindungen und ihre Verwendung in flüssigkristallinen Mischungen

5 Neben nematischen und cholesterischen Flüssigkristallen werden in jüngerer Zeit
10 auch optisch aktive geneigt smektische (ferroelektrische) Flüssigkristalle in
kommerziellen Displayvorrichtungen verwendet.

Clark und Lagerwall konnten zeigen, daß der Einsatz ferroelektrischer
Flüssigkristalle (FLC) in sehr dünnen Zellen zu optoelektrischen Schalt- oder
15 Anzeigeelementen führt, die im Vergleich zu den herkömmlichen TN ("twisted
nematic")-Zellen um bis zu einem Faktor 1000 schnellere Schaltzeiten haben
(siehe z. B. EP-A 0 032 362). Aufgrund dieser und anderer günstiger
Eigenschaften, z. B. der bistabilen Schaltmöglichkeit und des nahezu
blickwinkelunabhängigen Kontrasts, sind FLCs grundsätzlich für
20 Anwendungsgebiete wie Computerdisplays gut geeignet.

Für eine vertiefende Erörterung der technischen Anforderungen an FLCs wird auf
die europäische Patentanmeldung 97118671.3 sowie die DE-A 197 48 432
verwiesen.

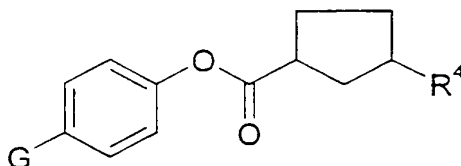
25 Für die Verwendung in Flüssigkristallmischungen sind bereits Thiophen-Derivate
beschrieben, z.B. in EP-B 0 500 072. Einzelne 3- bzw. 4-
Fluorthiophencarbonsäuren sind auch bereits beschrieben, z.B. in Tetrahedron
Letters 1997, 38(6), 1049; Heterocycles 23, 1431 (1985); Synth. Commun. 24, 95
30 (1994). Hinweise auf eine Eignung als Baustein für Flüssigkristalle lassen sich
diesen letzten Schriften jedoch nicht entnehmen.

Für die Verwendung in nematischen Flüssigkristallmischungen sind Ester der Furanacrylsäure mit terminal-polaren Phenolen in JP-A 6306098 beschrieben.

Für die Verwendung in ferroelektrischen Flüssigkristallmischungen, speziell im inverse mode betrieben, sind 3,5-Diarylisoazole in JP-A 10-333113 beschrieben.

Für die Verwendung in ferroelektrischen Flüssigkristallmischungen sind 2,5-Diarylthiazole z.B. in EP-B 0 439 170 beschrieben.

Für die Verwendung in Flüssigkristallmischungen sind bereits Cyclopentan-Derivate in allgemeiner Form in US 4,873,019 beschrieben; eine besondere Eignung der von der dortigen allgemeinen Formel mit umfassten Verbindungen der Formel (II) als Komponenten chiral-smektischer Flüssigkristallmischungen kann der Fachmann dieser Schrift jedoch nicht entnehmen.



(II)

in denen

R^4 die unten angegebene Bedeutung hat

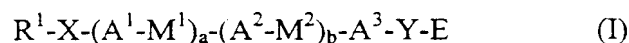
G F oder CN oder trans-4-Propyl-cyclohexyl oder trans-4-Butyl-cyclohexyl oder eine Alkylgruppe von 1 bis 15 C-Atomen, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen ersetzt sein können durch $-O-$, $-CO-$, $-OCO-$, $-O-CO-O-$, $-CHHalogen-$, $-CHCN-$ und / oder $-CH=CH-$, bedeutet.

Da aber die Entwicklung, insbesondere von ferroelektrischen Flüssigkristallmischungen, noch in keiner Weise als abgeschlossen betrachtet werden kann, sind die Hersteller von Displays an den unterschiedlichsten Komponenten für Mischungen interessiert, unter anderem auch deshalb, weil erst

das Zusammenwirken der flüssigkristallinen Mischungen mit den einzelnen Bauteilen der Anzeigevorrichtung bzw. der Zellen (z. B. der Orientierungsschicht) Rückschlüsse auf die Qualität auch der flüssigkristallinen Mischungen zuläßt.

- 5 Es wurde nun gefunden, daß Fünfring-Verbindungen der Formel (I) schon in geringen Zumischmengen die Eigenschaften von Flüssigkristallmischungen, insbesondere chiral-smektischen Mischungen, günstig beeinflussen, z. B. hinsichtlich der dielektrischen Anisotropie und/oder des Schmelzpunktes, aber auch hinsichtlich des Schaltverhaltens, den Werten des Tiltwinkels bzw. dessen
- 10 Temperaturabhängigkeit.

Gegenstand der Erfindung sind daher Fünfring-Verbindungen der Formel (I),



15

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

E einen Fünfring enthaltender Rest T-Z-R² mit den Bedeutungen:

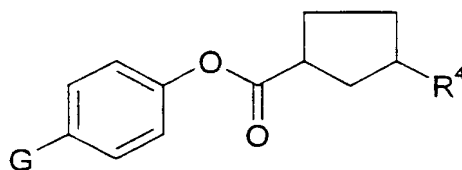
- 20 (i) **T** ungerichtet
4-Fluorthiophen-2,5-diyl, 3-Fluorthiophen-2,5-diyl,
3-Fluorthiophen-2,4-diyl oder 5-Fluorthiophen-2,4-diyl
- Z** eine Einfachbindung oder -O-
- R²** Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit
- 25 oder ohne asymmetrische C-Atome) mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei eine nicht terminale CH₂-Gruppe durch -O- oder -OC(=O)- oder -C(=O)O- ersetzt sein kann und/oder ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können mit den Maßgaben,
- a) daß die dem Thiophen nächste -CH₂-Gruppe dann nicht durch
- 30 -O- ersetzt sein kann, wenn Z -O- ist
- b) R² nur dann Wasserstoff sein kann, wenn Z eine Einfachbindung ist.

- (ii) T Furan-2,5-diyl oder Furan-2,4-diyl
Z eine Einfachbindung oder -O-
- 5 R² Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei eine nicht terminale, nicht dem Furan benachbarte -CH₂-Gruppe durch -O- oder -OC(=O)- oder -C(=O)O- ersetzt sein kann und/oder ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können,
- 10 (iii) T ist ungerichtet Isoxazol-3,5-diyl
Z eine Einfachbindung oder -O-
- 15 R² Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei eine nicht terminale CH₂-Gruppe durch -O- oder -OC(=O)- oder -C(=O)O- ersetzt sein kann und/oder ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können mit den Maßgaben,
- 20 a) daß die dem Isoxazol nächste -CH₂-Gruppe dann nicht durch -O- ersetzt sein kann, wenn Z -O- ist
b) R² nur dann Wasserstoff sein kann, wenn Z eine Einfachbindung ist,
- (iv) T ungerichtet Thiazol-2,5-diyl oder Thiazol-2,4-diyl
25 Z Einfachbindung
R² Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei eine nicht terminale CH₂-Gruppe durch -O- oder -OC(=O)- oder -C(=O)O- ersetzt sein kann und/oder ein oder mehrere H-Atome
30 durch F ersetzt sein können,

5

- (v) **T** Cyclopentan-1,3-diyl
Z eine Einfachbindung oder -O-
R² Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei
 5 eine nicht terminale CH₂-Gruppe durch -O- oder -OC(=O)- oder -C(=O)O- ersetzt sein kann und/oder ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können mit den Maßgaben,
 a) daß die dem Cyclopentan nächste -CH₂-Gruppe dann nicht durch -O- ersetzt sein kann, wenn Z -O- ist
 10 b) daß R² nur dann Wasserstoff sein kann, wenn Z eine Einfachbindung ist,

wobei die Verbindungen der Formel (II) ausgenommen werden



(II)

15 in denen

- R⁴** die für R² angegebene Bedeutung hat
G trans-4-Propyl-cyclohexyl oder trans-4-Butyl-cyclohexyl oder eine Alkylgruppe von 1 bis 15 C-Atomen, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen ersetzt sein können durch -O-, -CO-, -OCO-,
 20 -O-CO-O-, -CHHalogen-, -CHCN- und/oder -CH=CH- oder F, CN bedeutet,

- (vi) **T** Cyclopentan-1,3-diyl, bei dem eine -CH₂CH₂- bzw. -CH₂CH- Gruppe ersetzt ist durch eine -CH=CH- bzw. CH=C-Gruppe
 25 **Z** Einfachbindung
R² Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei eine nicht terminale CH₂-Gruppe durch -O- oder -OC(=O)- oder

-C(=O)O- ersetzt sein kann und/oder ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können mit der Maßgabe, daß die dem Cyclopenten nächste -CH₂-Gruppe nicht ersetzt sein kann, und wobei

5 Y nicht -CH₂-CH₂- sein kann.

R¹ Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter C₁₋₂₀-Alkyl- oder C₂₋₂₀-Alkenylrest (mit oder ohne asymmetrische C-Atome), wobei

- 10 a) eine oder zwei nicht terminale CH₂-Gruppen unabhängig voneinander durch -O- oder -C(=O)- ersetzt sein können mit der Maßgabe, daß zwei benachbarte CH₂-Gruppen nicht gleich ersetzt sein können und/oder
- b) eine CH₂-Gruppe durch -C≡C- ersetzt sein kann und/oder
- 15 c) eine CH₂-Gruppe durch -Si(CH₃)₂-, Cyclopropan-1,2-diyl, Cyclobutan-1,3-diyl, Cyclopentan-1,4-diyl, Bicyclo[1.1.1]pentan-1,3-diyl oder Cyclohexan-1,4-diyl ersetzt sein kann und/oder
- d) ein oder mehrere H-Atome durch F und/oder CN ersetzt sein können;
- 20 e) im Falle eines verzweigten Alkylrestes mit asymmetrischen C-Atomen die asymmetrischen C-Atome -CH₃-, -OCH₃-, -CF₃-, F, CN und/oder Cl als Substituenten aufweisen oder in einen 3- bis 7-gliedrigen Ring eingebaut sind, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O- und eine zu diesen nicht benachbarte CH₂-Gruppe durch -OC(=O)- ersetzt sein
- 25 können;

X eine Einfachbindung, -O-, OC(=O)-, -C(=O)O- oder -OC(=O)O-
 Y -OC(=O)-, -OCH₂-, -CH₂CH₂-

30 A¹, A², A³ sind unabhängig voneinander

Phenylen-1,4-diyl, gegebenenfalls ein- oder zweifach substituiert durch CN

oder F, Phenylen-1,3-diyl, gegebenenfalls ein- oder zweifach substituiert durch CN oder F, Cyclohexan-1,4-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch CN und/oder CH₃ und/oder F ersetzt sein können, 1-Cyclohexen-1,4-diyl, wobei ein H-Atom durch F ersetzt sein kann, 1-Alkyl-1-silacyclohexan-1,4-diyl, Pyridin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F, Pyrimidin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F, Cyclopentan-2,5-diyl, Thiophen-2,5-diyl;

M¹, M² sind unabhängig voneinander ungerichtet
-OC(=O)-, -OCH₂-, -CH₂CH₂-, -OC(=O)CH₂CH₂-, -OCH₂CH₂CH₂-,
-C≡C-, -CH₂CH₂CH₂CH₂- oder eine Einfachbindung;

a, b sind unabhängig voneinander gleich 0 oder 1.

"terminal" bedeutet z. B. in R¹ die an X oder an H anknüpfenden CH₂-Gruppen.
"ungerichtet" bedeutet die Möglichkeit eines spiegelverkehrten Einbaus der Gruppe.

Bei den Fünfring-Verbindungen der Formel (I) handelt es sich um fluoriierte Thiophenderivate (i), Furanderivate (ii), Isoxazolderivate (iii), Thiazolderivate (iv), Cyclopentanderivate (v) oder Cyclopentenderivate (vi).

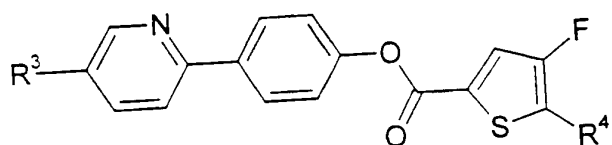
Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung gelten eine oder mehrere der folgenden Maßgaben:

Für Thiophenderivate (i) sind A¹, A², A³ nicht Cyclopentan-2,5-diyl.
Für Furanderivate sind A¹, A², A³ nicht Cyclopentan-2,5-diyl.
Für Isoxazolderivate sind A¹, A², A³ nicht Cyclopentan-2,5-diyl.
Für Thiazolderivate sind A¹, A², A³ nicht Cyclopentan-2,5-diyl.
Für Cyclopentanderivate sind A¹, A², A³ nicht Thiophen-2,5-diyl.
Für Cyclopentenderivate ist für R¹ in Maßgabe c) Cyclopentan-1,3-diyl statt Cyclopentan-1,4-diyl zu setzen.

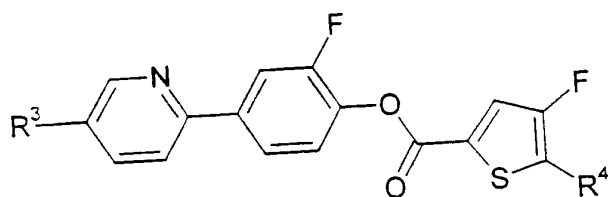
Fluorierte Thiophenderivate

Bevorzugte Thiophenderivate (i) sind die folgenden Verbindungen der Formeln

5 (I-1) bis (I-33)

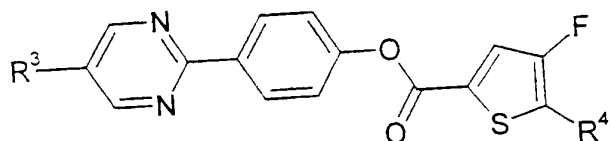


(I-1)



10

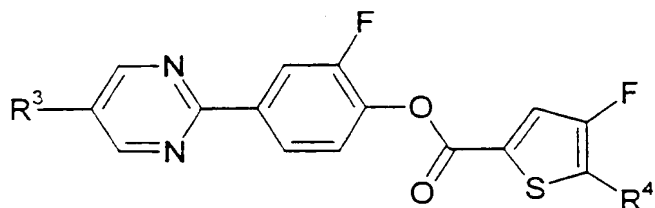
(I-2)



(I-3)

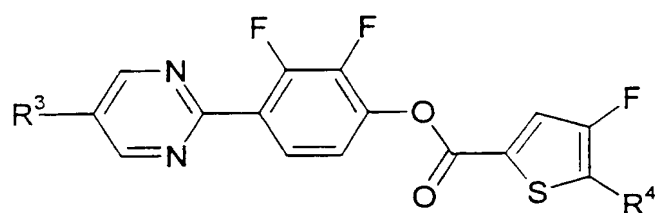
15

9

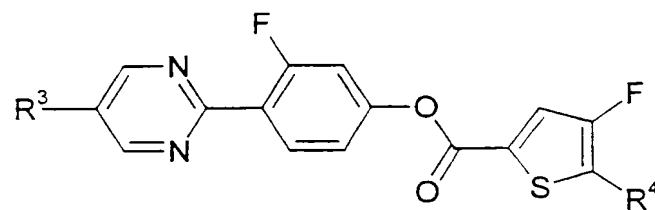


(I-4)

5

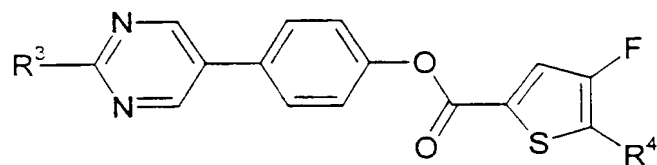


(I-5)



10

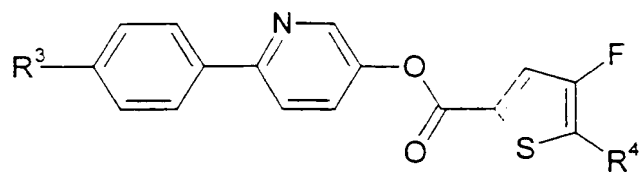
(I-6)



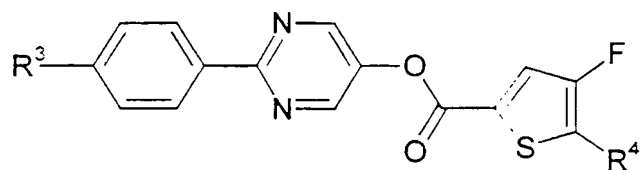
15

(I-7)

10

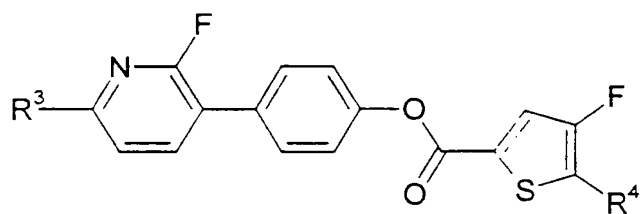


(I-8)



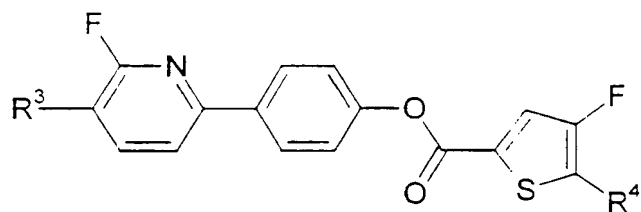
5

(I-9)



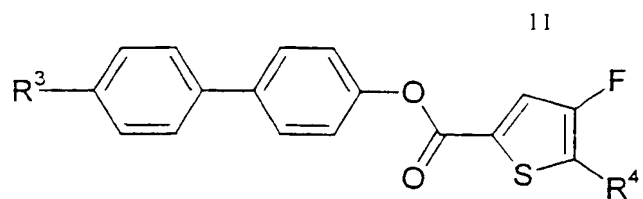
(I-10)

10

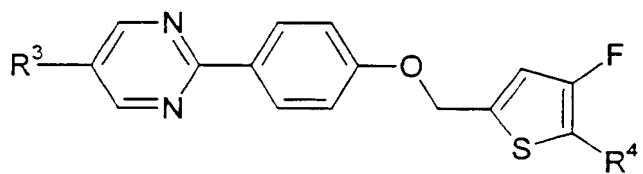


(I-11)

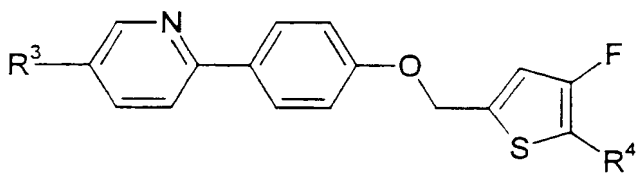
15



(I-12)

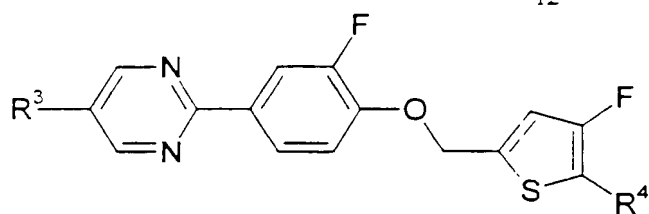


(I-13)

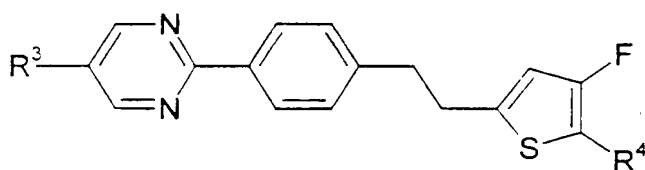


(I-14)

12

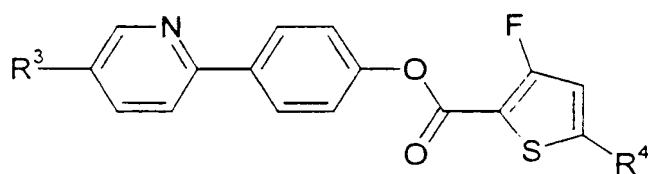


(I-15)

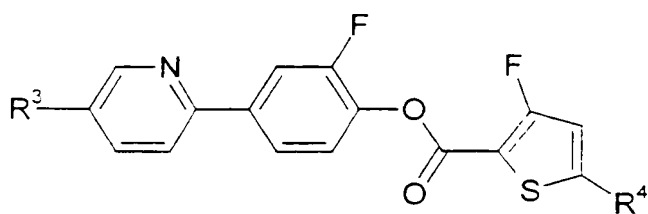


(I-16)

5



(I-17)

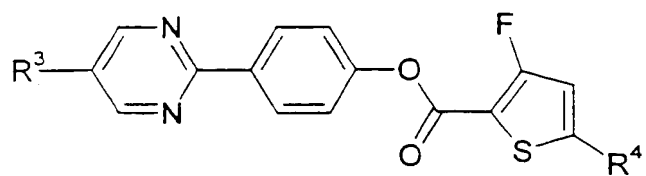


(I-18)

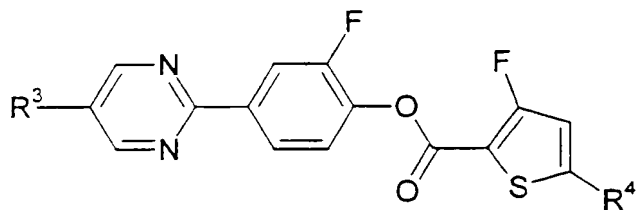
10

15

13

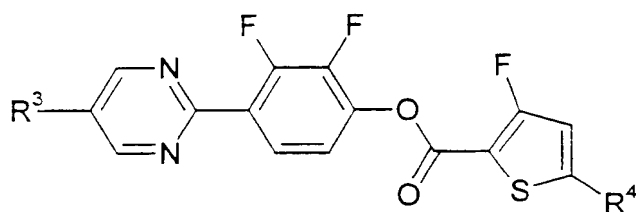


(I-19)



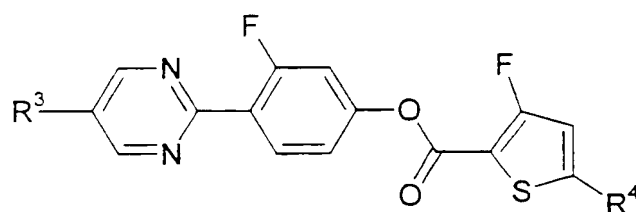
5

(I-20)



(I-21)

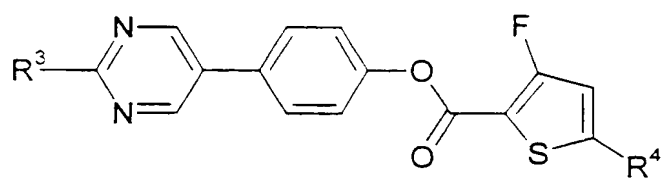
10



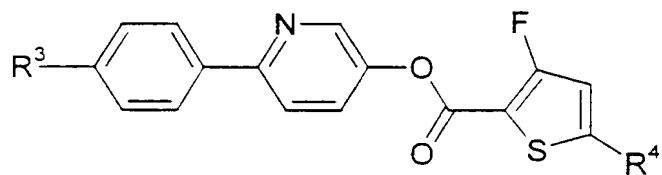
(I-23)

15

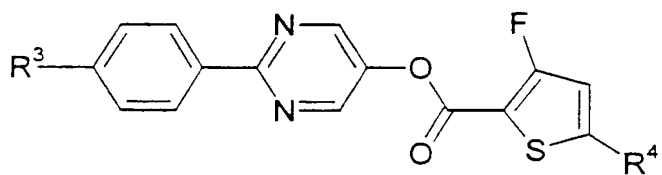
14



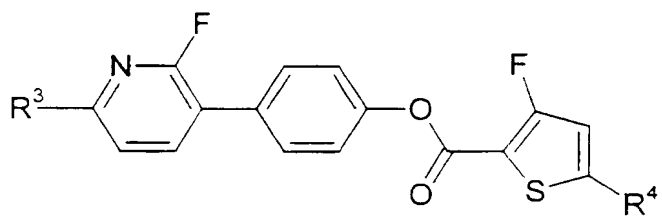
(I-24)



(I-25)



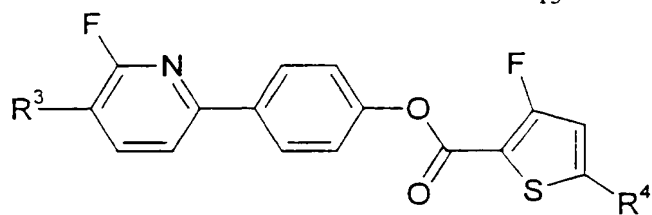
(I-26)



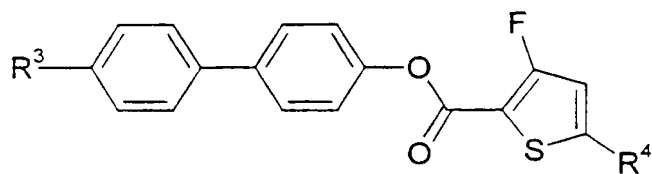
(I-27)

15

15

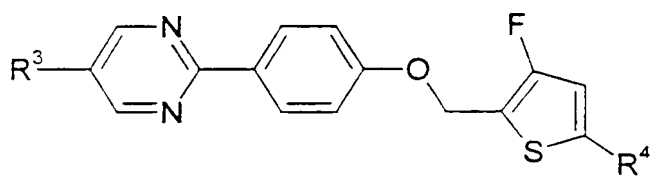


(I-28)

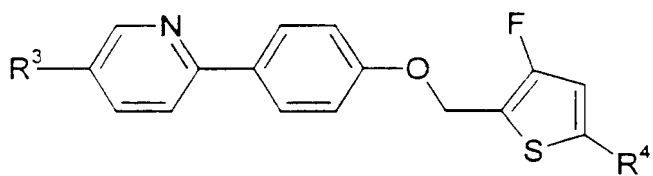


(I-29)

5

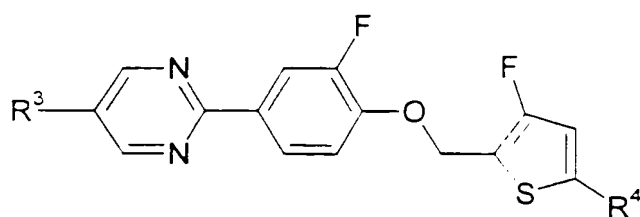


(I-30)

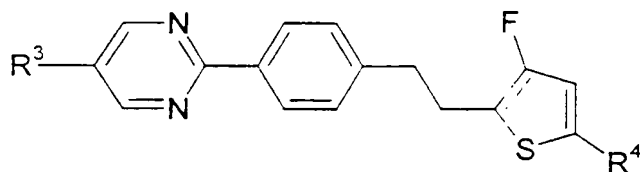


(I-31)

10



(I-32)



(I-33)

in denen bedeuten:

- 10 **R³** Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) mit 1 bis 16 C-Atomen, worin auch eine nicht terminale CH₂-Gruppe durch -O- oder ungerichtet -OC(=O)- ersetzt sein kann und worin ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können;
- 15 **R⁴** Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) mit 1 bis 16 C-Atomen.

Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formeln (I), insbesondere (I-1) bis (I-33), in denen **R³** und **R⁴** unabhängig voneinander einen geradkettigen Alkylrest mit 2 bis 16 C-Atomen bedeuten.

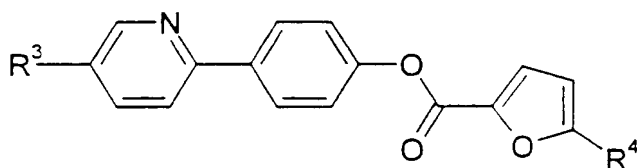
Ebenfalls besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel (I), insbesondere (I-1) bis (I-33), in denen **R³** einen geradkettigen Alkyloxyrest mit 2

bis 12 C-Atomen und R^4 Wasserstoff oder einen geradkettigen Alkylrest mit 2 bis 12 C-Atomen bedeuten.

Furanderivate

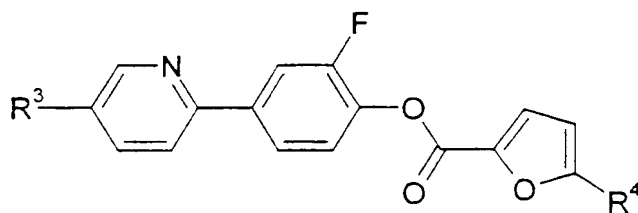
5

Bevorzugte Furanderivate (ii) sind die folgenden Verbindungen der Formeln (I-1) bis (I-16)



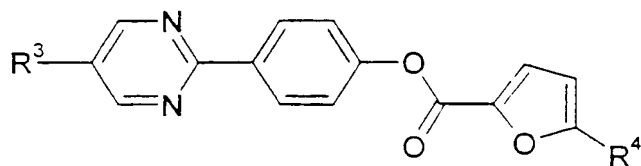
10

(I-1)



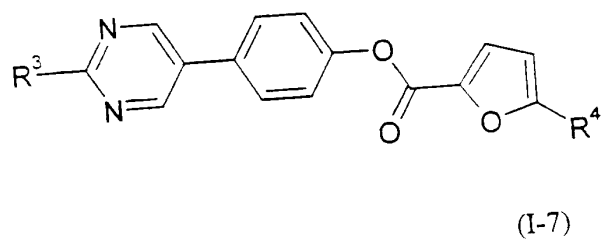
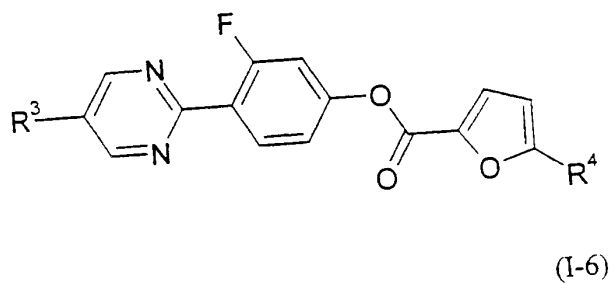
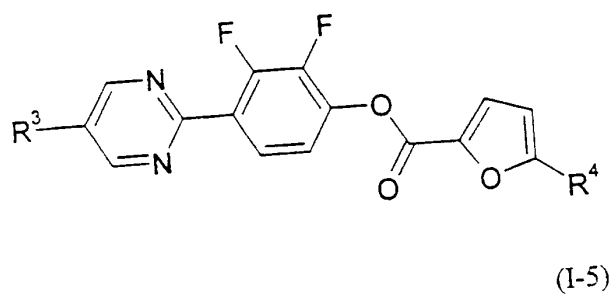
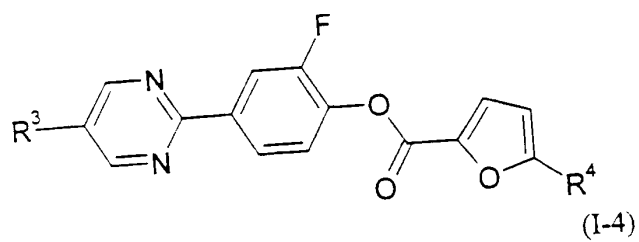
15

(I-2)

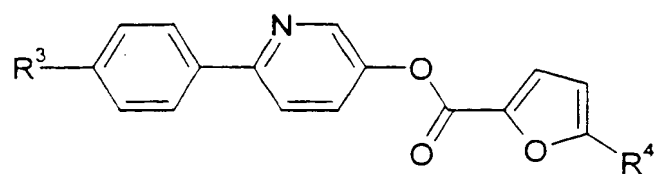


(I-3)

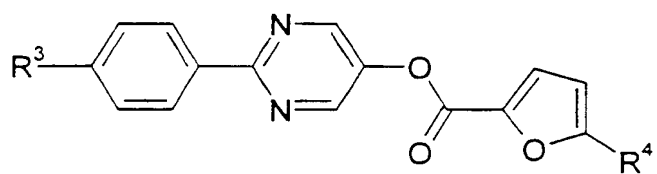
20



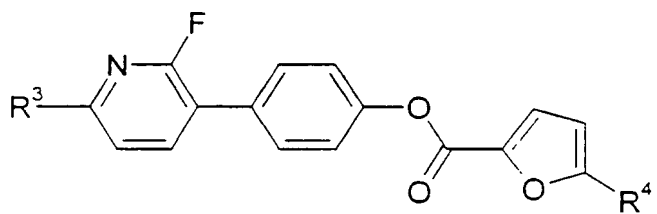
19



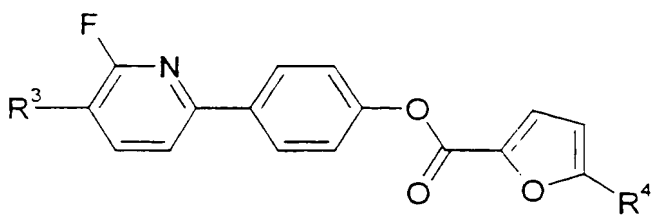
(I-8)



(I-9)

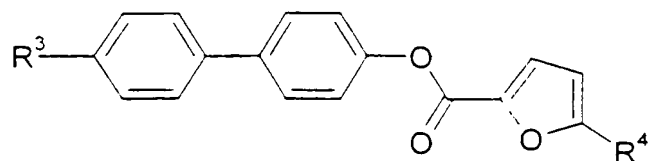


(I-10)

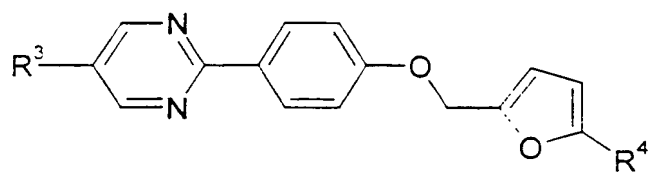


(I-11)

20

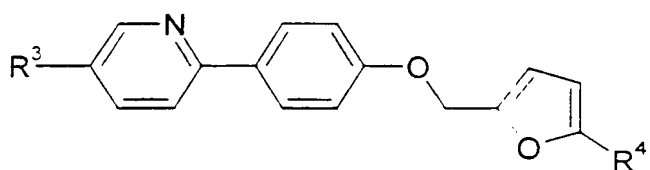


(I-12)

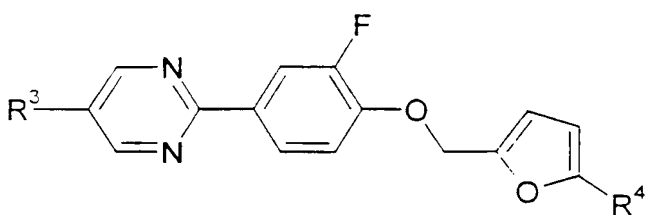


5

(I-13)

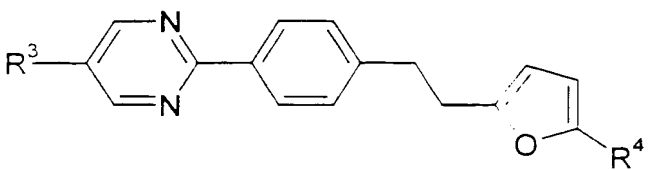


(I-14)



10

(I-15)



(I-16)

in denen bedeuten:

- R^3 Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) mit 1 bis 16 C-Atomen, worin auch eine nicht terminale CH_2 -Gruppe durch -O- oder ungerichtet -OC(=O)- ersetzt sein kann und worin ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können;

R^4 Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) mit 1 bis 16 C-Atomen.

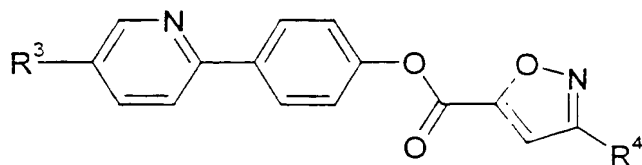
- Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formeln (I), insbesondere (I-1) bis (I-16), in denen R^3 und R^4 unabhängig voneinander einen geradkettigen Alkylrest mit 2 bis 16 C-Atomen bedeuten.

- Ebenfalls besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formeln (I), insbesondere (I-1) bis (I-16), in denen R^3 einen geradkettigen Alkyloxyrest mit 2 bis 12 C-Atomen und R^4 Wasserstoff oder einen geradkettigen Alkylrest mit 2 bis 12 C-Atomen bedeuten.

Isoxazolderivate

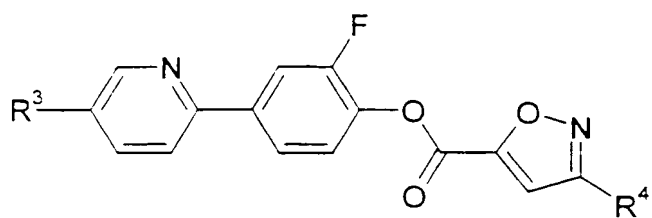
20

Bevorzugte Isoxazolderivate (iii) sind die folgenden Verbindungen der Formeln (I-1) bis (I-15)



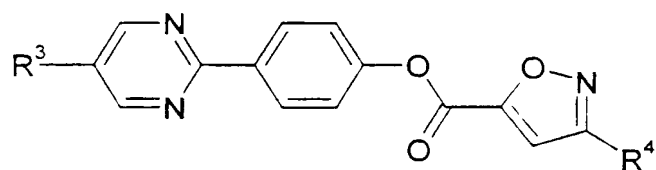
25

(I-1)



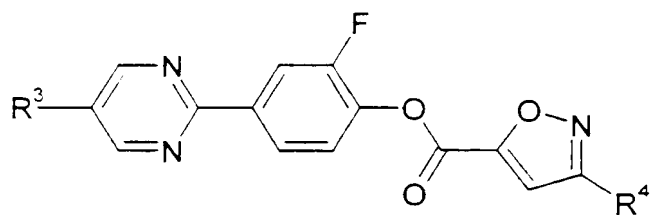
(I-2)

5



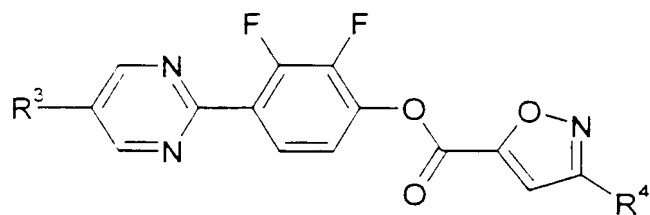
(I-3)

10

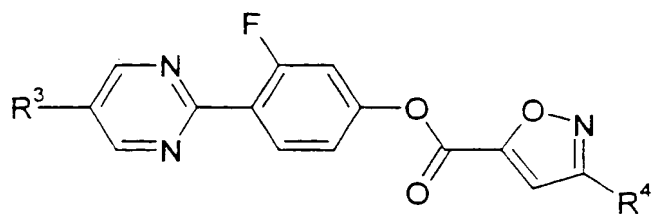


(I-4)

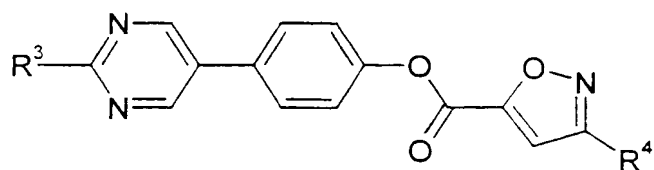
15



(I-5)

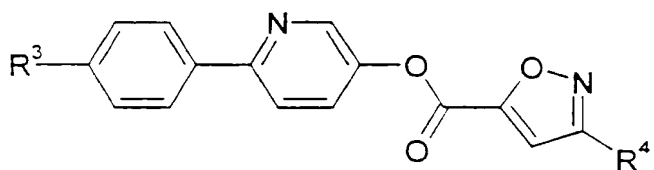


(I-6)



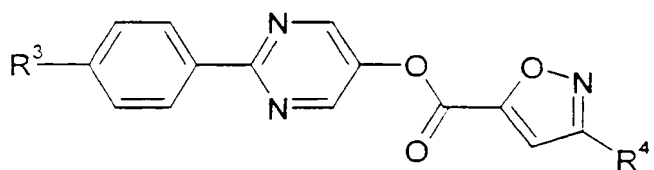
5

(I-7)



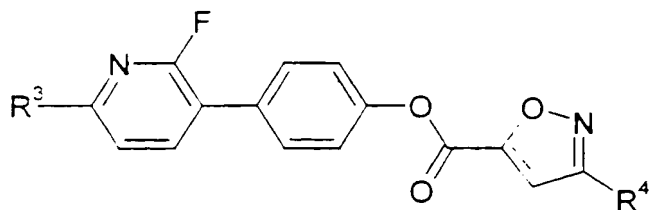
(I-8)

10

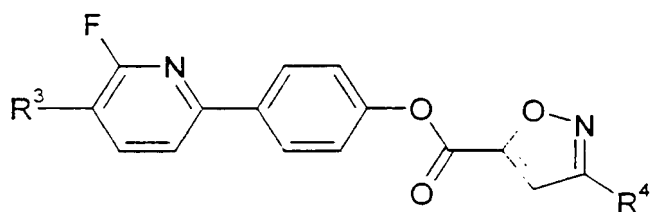


(I-9)

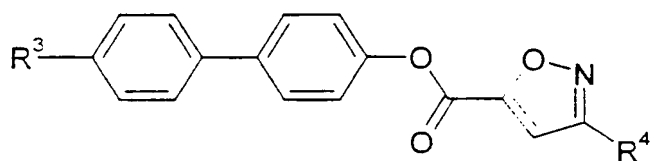
24



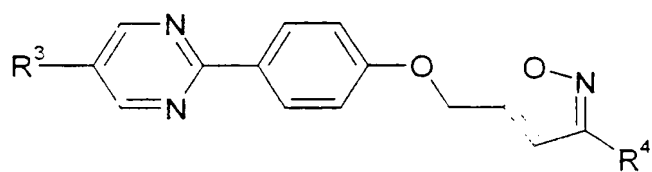
(I-10)



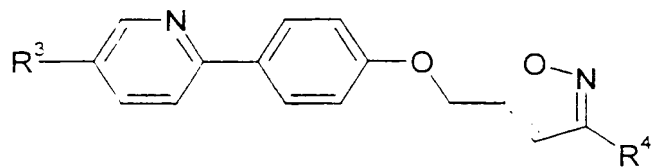
(I-11)



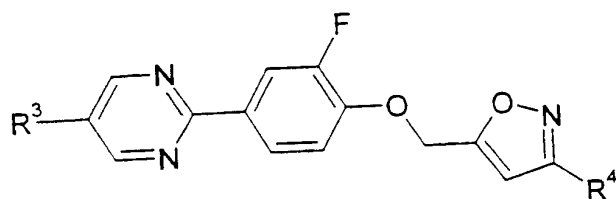
(I-12)



(I-13)



(I-14)



(I-15)

in denen bedeuten:

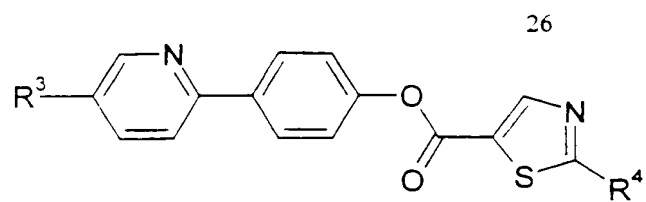
- 5 R^3 Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) mit 1 bis 16 C-Atomen, worin auch eine nicht terminale CH_2 -Gruppe durch -O- oder ungerichtet -OC(=O)- ersetzt sein kann und worin ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können;
- 10 R^4 Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkyl- oder Alkyloxyrest (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) mit 1 bis 16 C-Atomen.

- Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel (I), insbesondere (I-1) bis (I-16), in denen R^3 einen geradkettigen Alkylrest mit 2 bis 16 C-Atomen und R^4
- 15 einen geradkettigen Alkyl- oder Alkyloxyrest mit 1 bis 16 C-Atomen bedeuten.

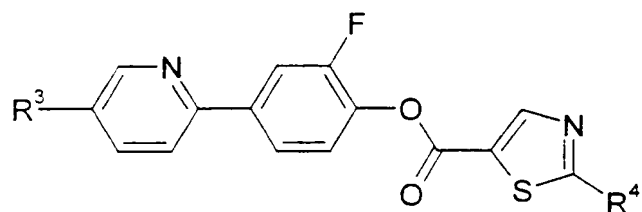
- Ebenfalls besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel (I), insbesondere (I-1) bis (I-16), in denen R^3 einen geradkettigen Alkyloxyrest mit 2 bis 12 C-Atomen und R^4 einen geradkettigen Alkyl- oder Alkyloxyrest mit 1 bis
- 20 12 C-Atomen bedeuten.

Thiazolderivate

- Bevorzugte Thiazolderivate (iv) sind die folgenden Verbindungen der Formeln
- 25 (I-1) bis (I-15)

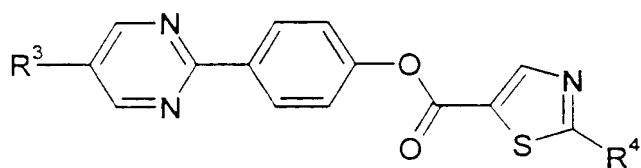


(I-1)



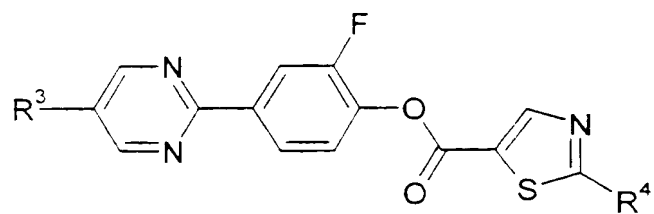
5

(I-2)



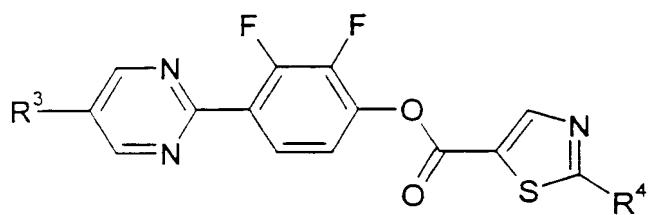
10

(I-3)



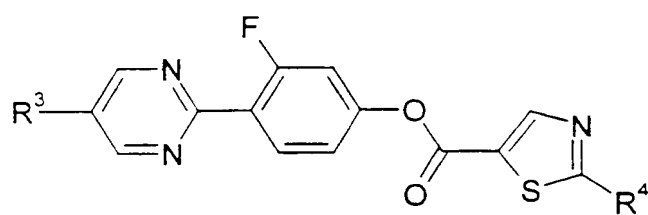
(I-4)

15



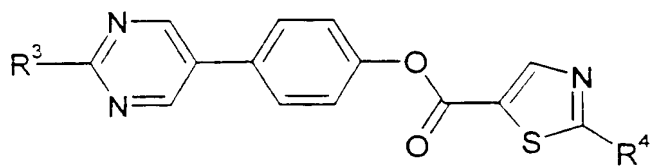
(I-5)

5

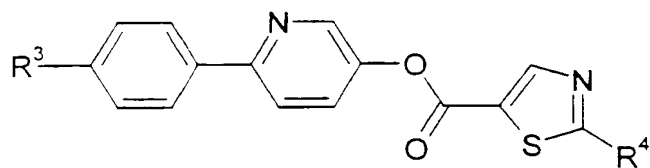


(I-6)

10



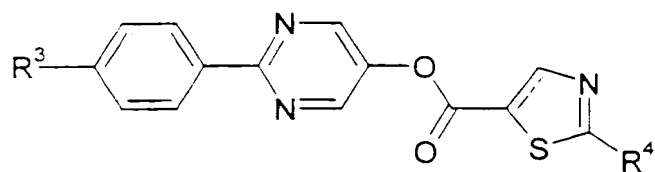
(I-7)



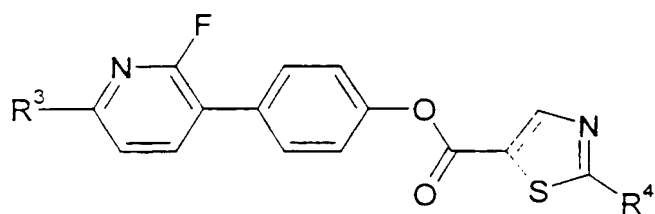
15

(I-8)

28

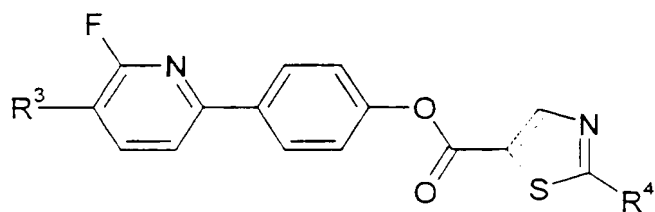


(I-9)



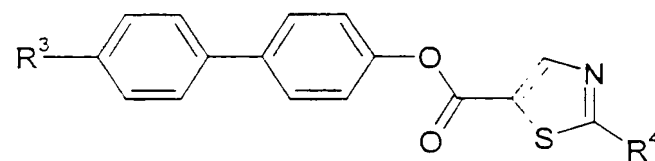
5

(I-10)



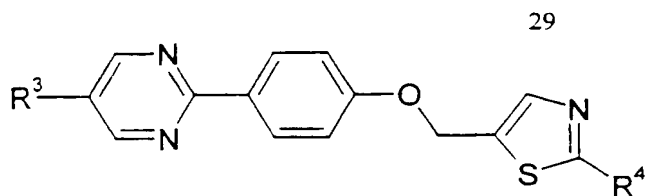
10

(I-11)

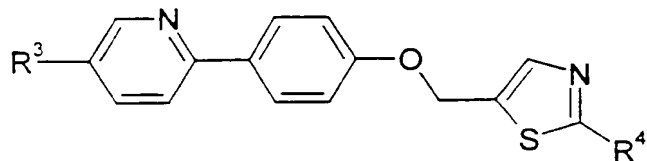


(I-12)

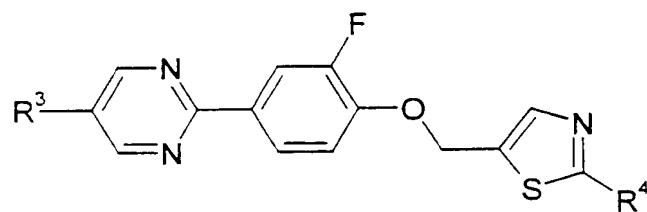
15



(I-13)



(I-14)



(I-15)

in denen bedeuten:

R³ Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) mit 1 bis 16 C-Atomen, worin auch eine nicht terminale CH₂-Gruppe durch -O- oder ungerichtet -OC(=O)- ersetzt sein kann und worin ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können;

R⁴ Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) mit 1 bis 16 C-Atomen.

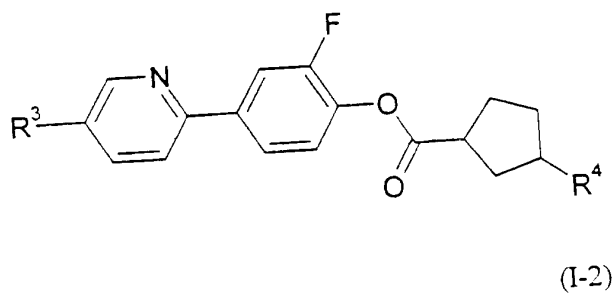
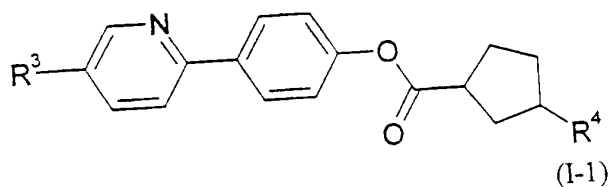
Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formeln (I), insbesondere (I-1) bis (I-15), in denen R^3 einen geradkettigen Alkylrest mit 2 bis 16 C-Atomen und R^4 einen geradkettigen Alkylrest mit 1 bis 16 C-Atomen bedeuten.

- 5 Ebenfalls besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel (I), insbesondere (I-1) bis (I-15), in denen R^3 einen geradkettigen Alkyloxyrest mit 2 bis 12 C-Atomen und R^4 einen geradkettigen Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen bedeuten.

10 Cyclopentanderivate

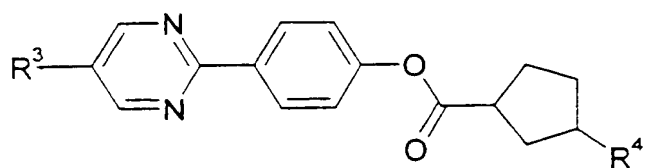
Bevorzugte Cyclopentanderivate (v) sind die folgenden Verbindungen der Formeln (I-1) bis (I-16)

15

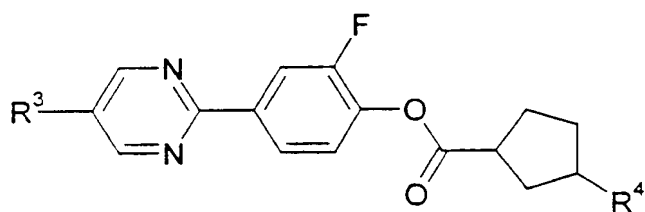


20

31

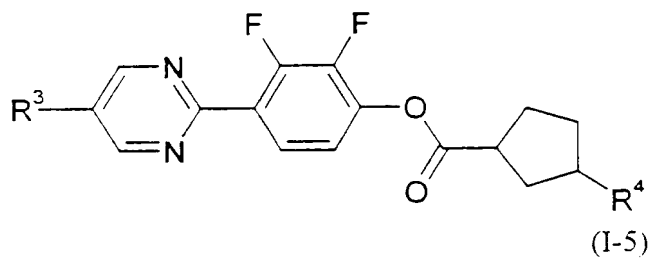


(I-3)

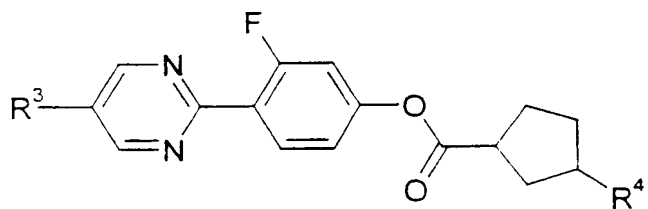


5

(I-4)



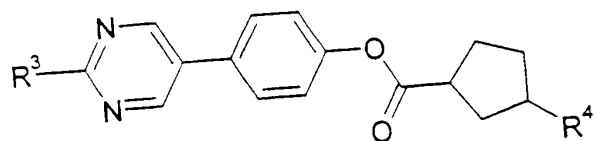
(I-5)



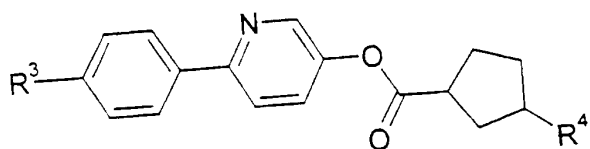
10

(I-6)

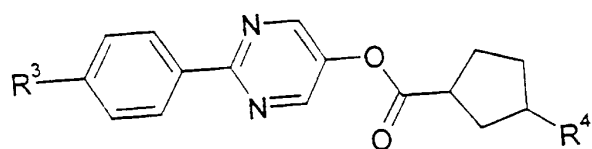
15



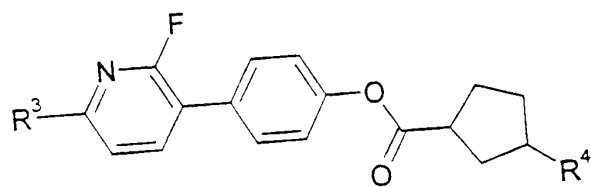
(I-7)



(I-8)

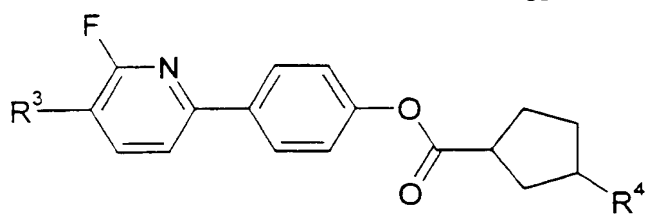


(I-9)

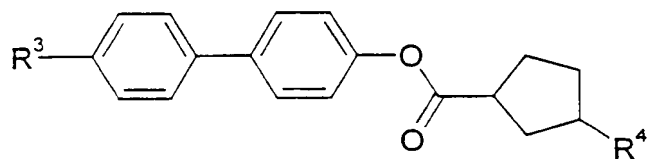


(I-10)

33

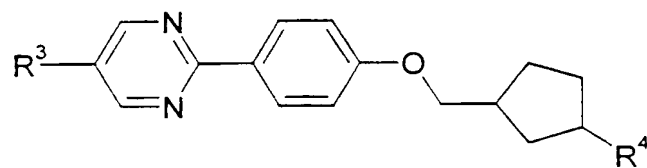


(I-11)

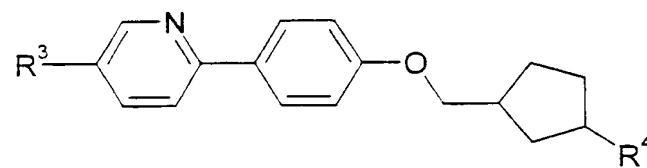


(I-12)

5

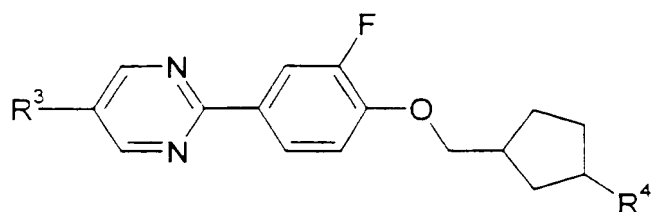


(I-13)

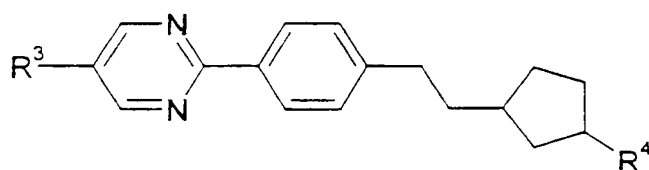


(I-14)

10



(I-15)



(I-16)

in denen bedeuten:

- 10 **R³** Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) mit 1 bis 16 C-Atomen, worin auch eine nicht terminale CH₂-Gruppe durch -O- oder ungerichtet -OC(=O)- ersetzt sein kann und worin ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können;
- 15 **R⁴** Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) mit 1 bis 16 C-Atomen.

Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel (I), insbesondere (I-1) bis (I-16), in denen **R³** und **R⁴** unabhängig voneinander einen geradkettigen Alkylrest mit 2 bis 16 C-Atomen bedeuten.

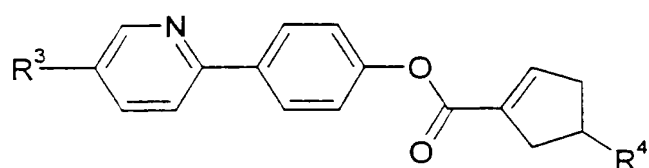
Ebenfalls besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel (I), insbesondere (I-1) bis (I-16), in denen **R³** einen geradkettigen Alkyloxyrest mit 2 bis 12 C-Atomen und **R⁴** Wasserstoff oder einen geradkettigen Alkylrest mit 2 bis 12 C-Atomen bedeuten.

Cyclopentenderivate

Bevorzugt ist T

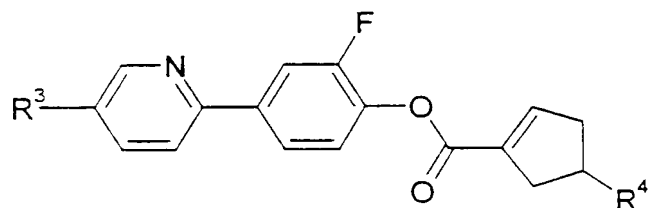
- 5 1-Cyclopenten-1,3-diyl, 1-Cyclopenten-1,4-diyl oder 3-Cyclopenten-1,3-diyl.

Bevorzugte Cyclopentenderivate (vi) sind die folgenden Verbindungen der Formeln (I-1) bis (I-45)



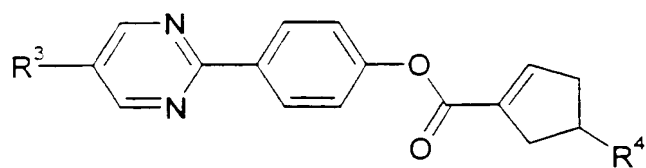
10

(I-1)



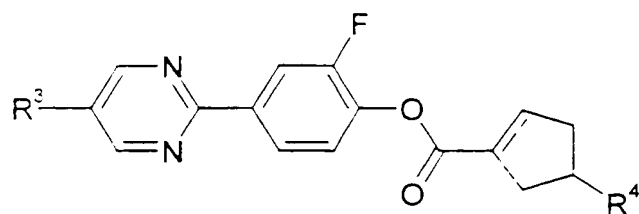
15

(I-2)



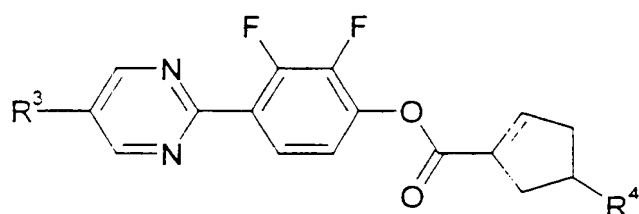
20

(I-3)

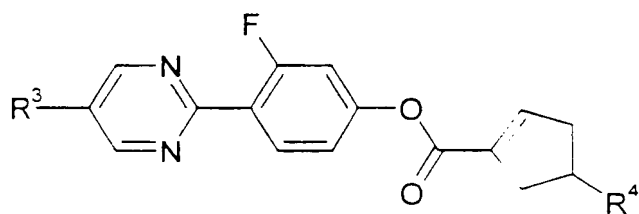


(I-4)

5



(I-5)

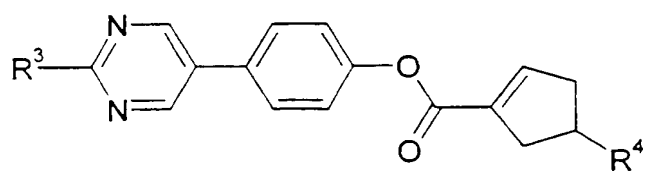


10

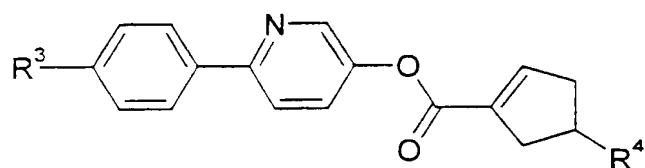
(I-6)

15

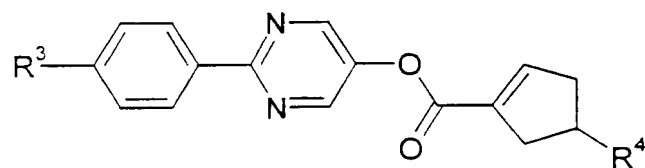
37



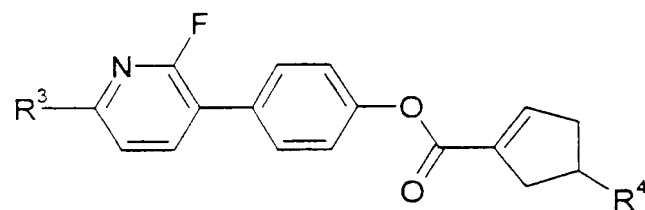
(I-7)



(I-8)

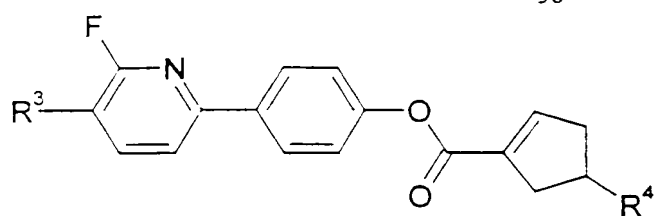


(I-9)

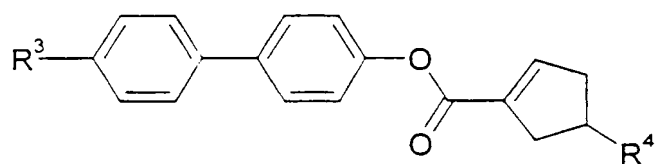


(I-10)

38

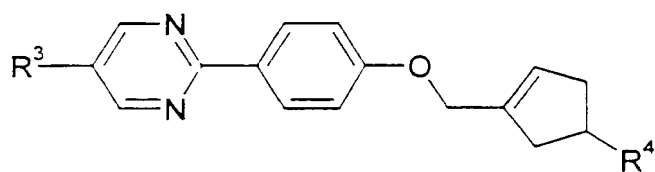


(I-11)

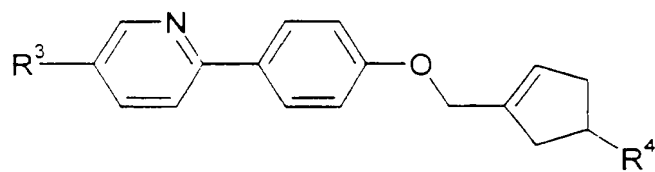


5

(I-12)

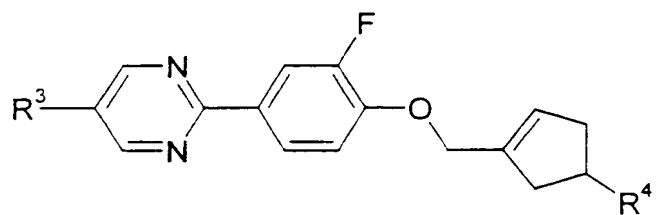


(I-13)



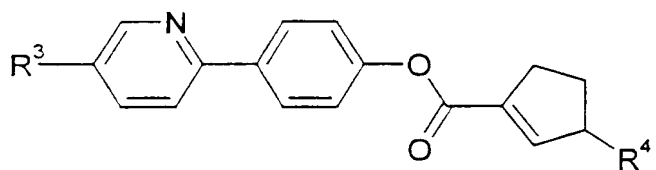
10

(I-14)



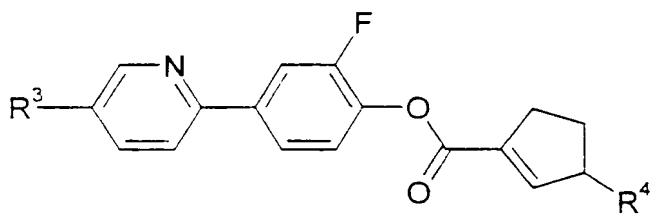
(I-15)

5

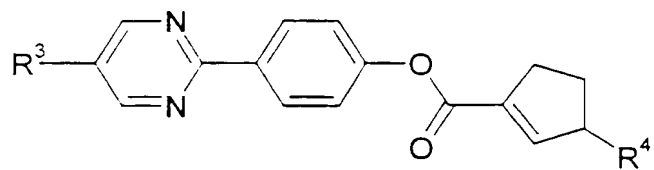


(I-16)

10

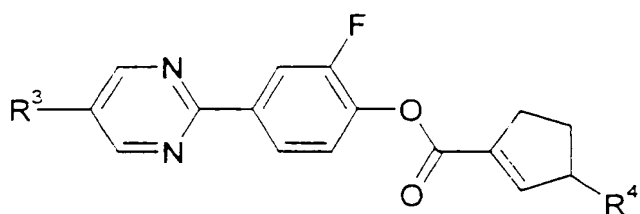


(I-17)



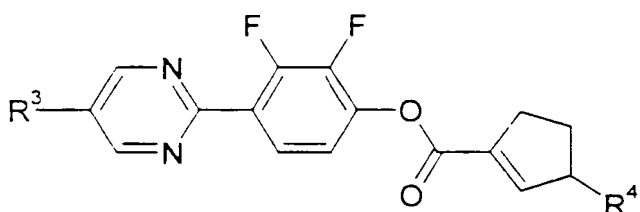
15

(I-18)

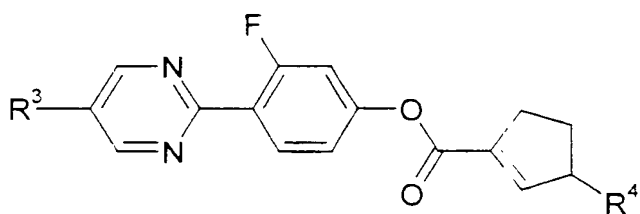


(I-19)

5

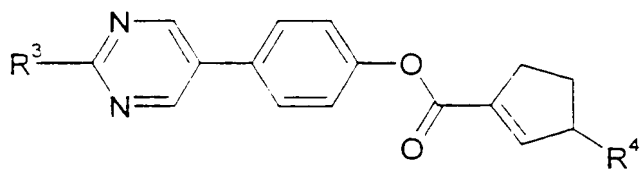


(I-20)



10

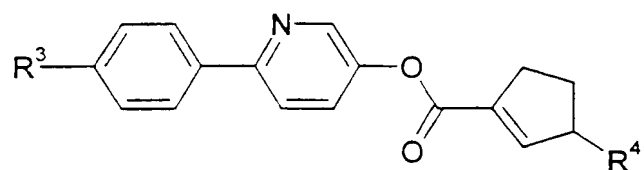
(I-21)



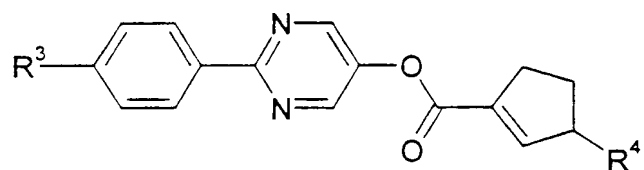
15

(I-22)

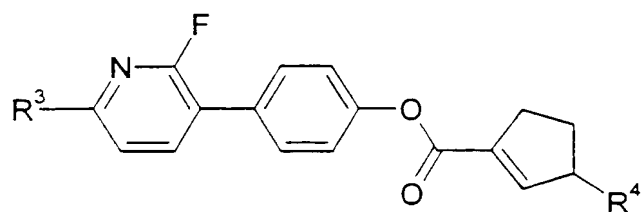
41



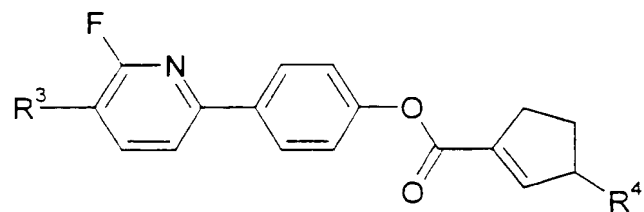
(I-23)



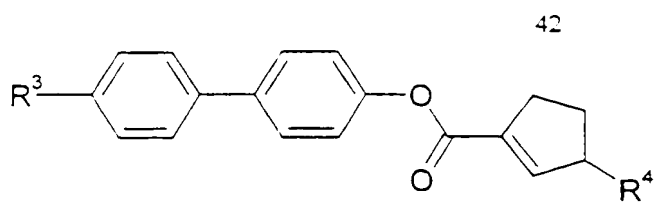
(I-24)



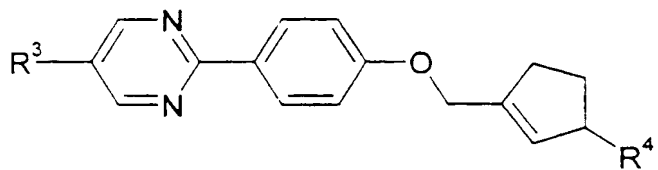
(I-25)



(I-26)

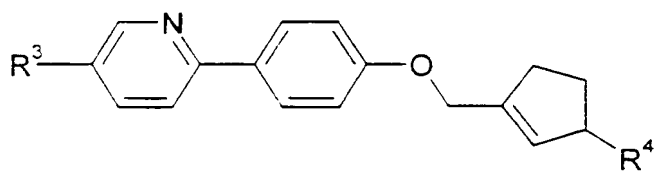


(I-27)

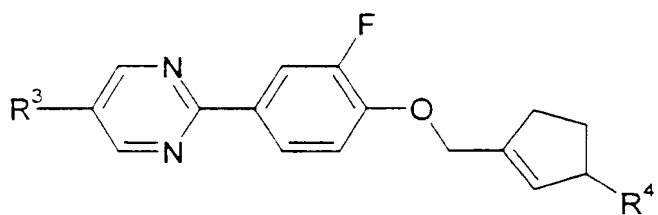


(I-28)

5

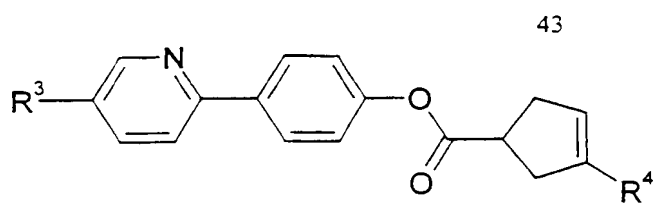


(I-29)

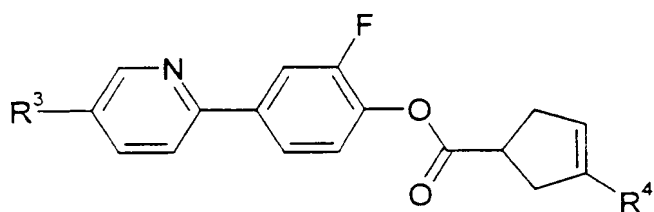


(I-30)

10

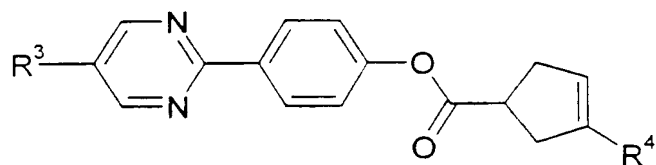


(I-31)

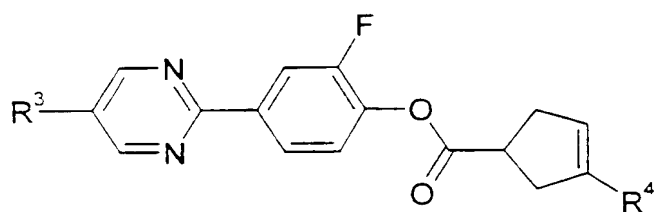


(I-32)

10

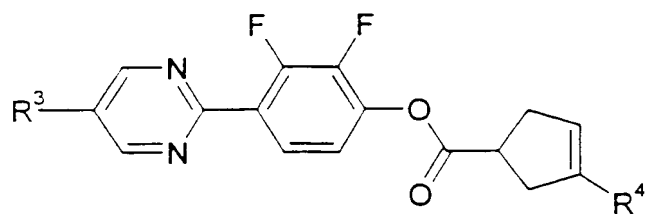


(I-33)

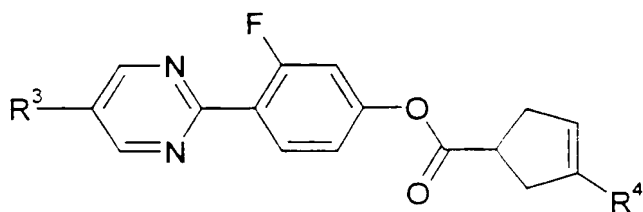


15

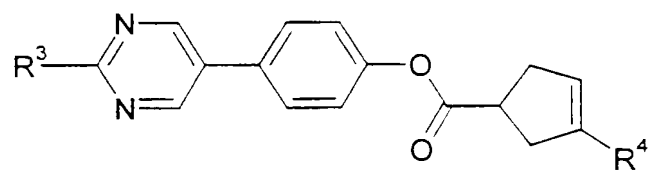
(I-34)



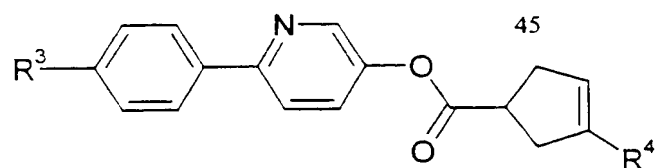
(I-35)



(I-36)

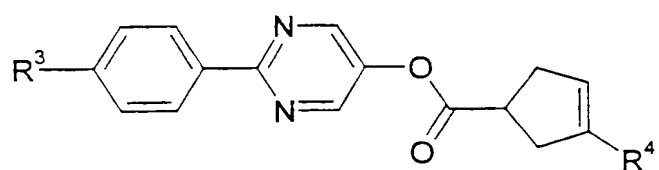


(I-37)

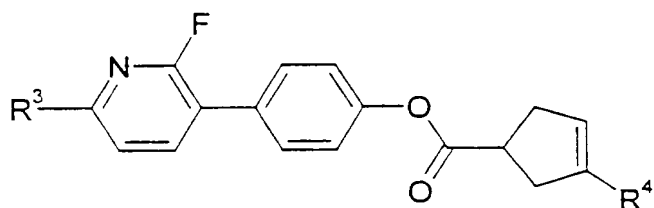


5

(I-38)

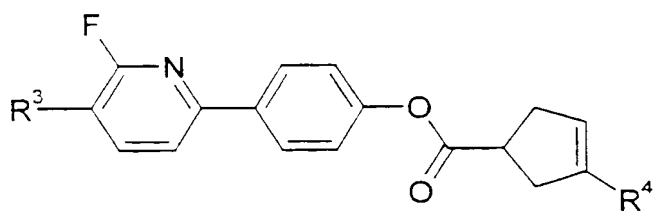


(I-39)



10

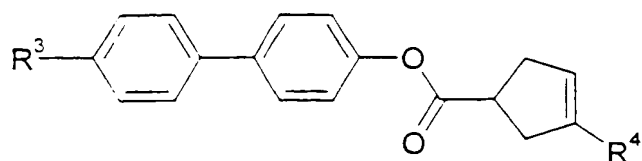
(I-40)



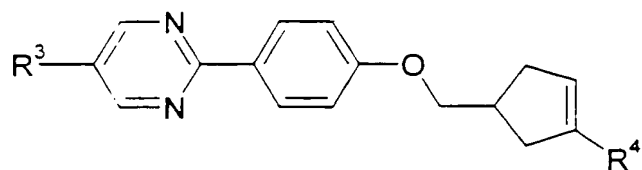
15

(I-41)

46

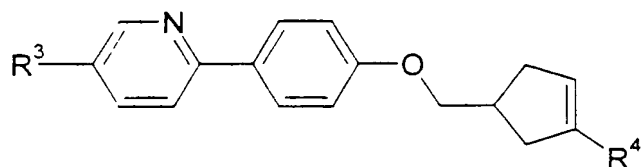


(I-42)

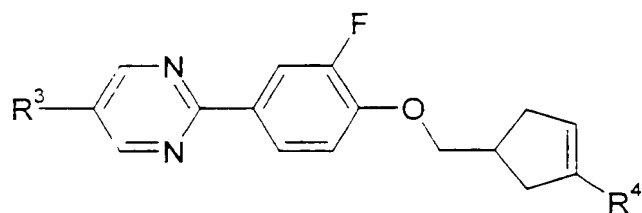


(I-43)

5



(I-44)



(I-45)

10

in denen bedeuten:

R^3 Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) mit 1 bis 16 C-Atomen, worin auch eine nicht terminale CH_2 -Gruppe durch -O- oder ungerichtet -OC(=O)- ersetzt sein kann und worin ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können;

15

R^4 Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) mit 1 bis 16 C-Atomen.

Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formeln (I), insbesondere (I-1) bis (I-45), in denen R^3 und R^4 unabhängig voneinander einen geradkettigen Alkylrest mit 1 bis 16 C-Atomen bedeuten.

Ebenfalls besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel (I), insbesondere (I-1) bis (I-45), in denen R^3 einen geradkettigen Alkyloxyrest mit 2 bis 12 C-Atomen und R^4 Wasserstoff oder einen geradkettigen Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen bedeuten.

Ebenfalls besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel (I), insbesondere (I-1) bis (I-45), in denen R^3 einen verzweigten Alkyl- oder Alkyloxy-Rest mit 2 bis 12 C-Atomen und R^4 Wasserstoff oder einen geradkettigen Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen bedeuten.

Unter den Verbindungen der Formel (I), die als optisch aktive Komponenten (Dotierstoff) Einsatz in Flüssigkristallmischungen finden sollen, sind diejenigen bevorzugt, bei denen die Alkylgruppe die asymmetrischen C-Atome enthält in Form mindestens einer der Gruppierungen

- a) $-C^*H(CH_3)C_mH_{2m+1}$, wobei m Werte von 2 bis 8 aufweist
- b) $-OC^*H(CH_3)C_mH_{2m+1}$, wobei m Werte von 2 bis 8 aufweist
- c) $-OC^*H(CH_3)CO_2C_mH_{2m+1}$, wobei m Werte von 1 bis 10 aufweist
- d) $-OC(=O)C^*H(CH_3)OC_mH_{2m+1}$, wobei m Werte von 1 bis 10 aufweist
- e) $-OC(=O)C^*H(F)C_mH_{2m+1}$, wobei m Werte von 1 bis 10 aufweist
- f) $-OCH_2C^*H(F)C_mH_{2m+1}$, wobei m Werte von 1 bis 10 aufweist
- g) $-OCH_2C^*H(F)C^*H(F)C_mH_{2m+1}$, wobei m Werte von 1 bis 10 aufweist
- h) Oxiran-2,3-diyl

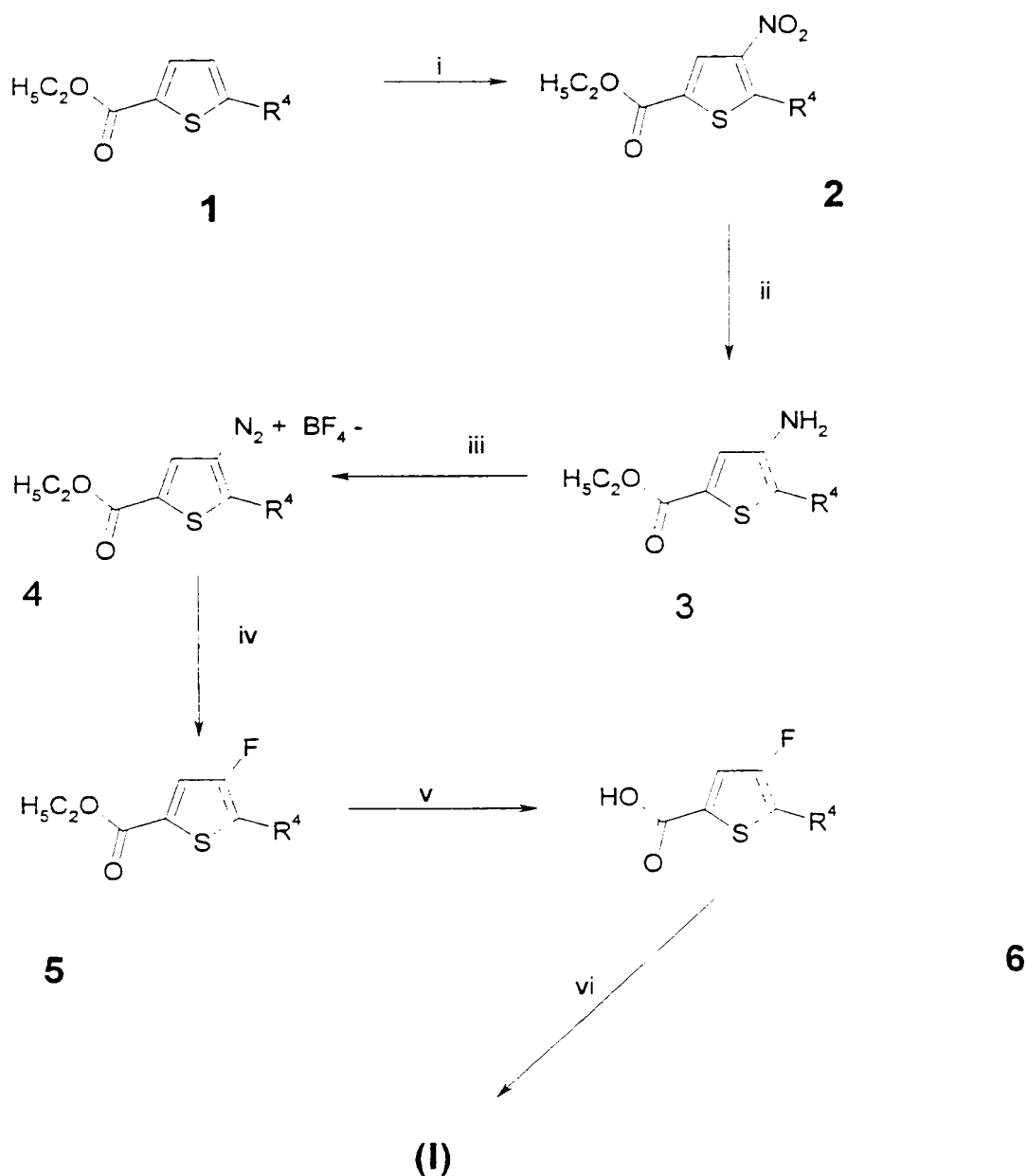
worin C^* das asymmetrische C-Atom markiert.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen erfolgt nach an sich literaturbekannten Methoden, wie sie in Standardwerken zur Organischen Synthese, z. B. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, beschrieben werden.

Es kann sich jedoch als erforderlich erweisen, die Literaturmethoden für die Erfordernisse mesogener Bausteine zu variieren / modifizieren, da z. B. funktionelle Derivate mit langen ($> C_6$) Alkylketten häufig ein geringeres Reaktionsvermögen zeigen als z. B. die Methyl- oder Ethylanaloga.

Insbesondere wird in diesem Zusammenhang für Thiophenderivate (i) auf nachstehende Syntheschemata verwiesen, in denen die Synthese der erfindungsgemäßen Thiophen-Derivate beispielhaft näher erläutert wird.

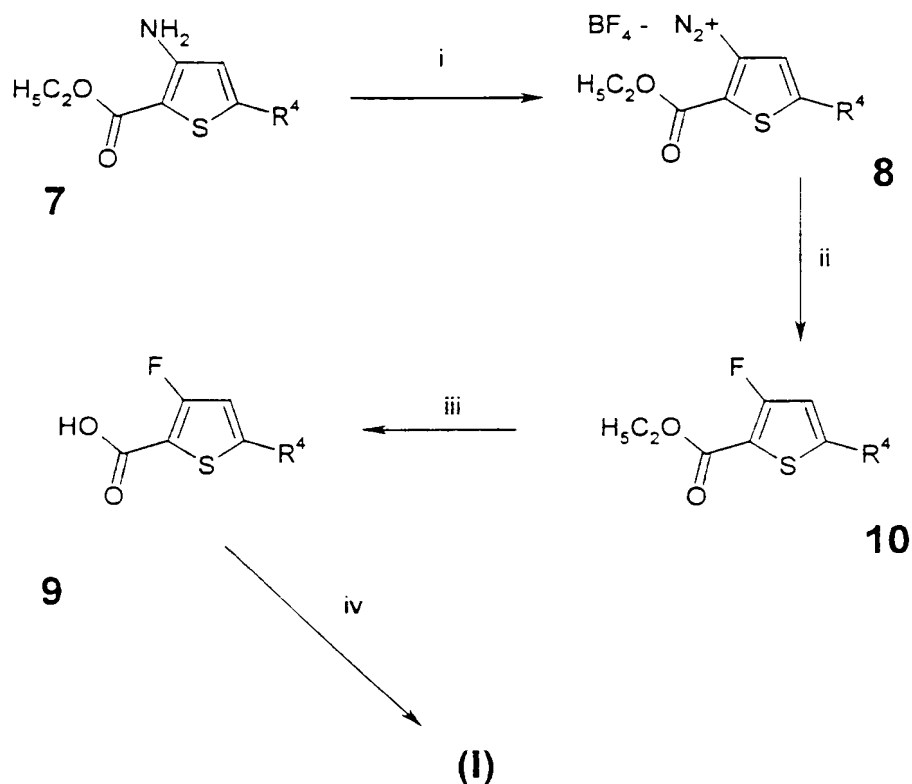
Schema 1



- i: $\text{HNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$ analog Campaigne, J.Am.Chem.Soc. 73, 3812 (1951).
 ii: Sn, HCl analog Dewar, J.Am.Chem.Soc. 84, 3782 (1962)
 5 iii: 1. NaNO_2 2. HBF_4 analog Corral, Heterocycles 23, 1431 (1985)
 iv: Thermolyse analog Corral, Heterocycles 23, 1431 (1985)
 v: 1. NaOH, EtOH 2. H^+ analog Corral, Heterocycles 23, 1431 (1985)
 vi: $\text{R}^1-\text{X}-(\text{A}^1-\text{M}^1)_a-(\text{A}^2-\text{M}^2)_b-\text{A}^3-\text{OH}$, DCC / CH_2Cl_2

Dabei werden die für die Synthese nach Schema 1 benötigten 5-Alkylthiophen-2-carbonsäureester 1 analog EP-B 0 500 072 hergestellt.

5 Schema 2



i: 1. NaNO_2 2. HBF_4 analog Corral, Heterocycles 23, 1431 (1985)

ii: Thermolyse analog Corral, Heterocycles 23, 1431 (1985)

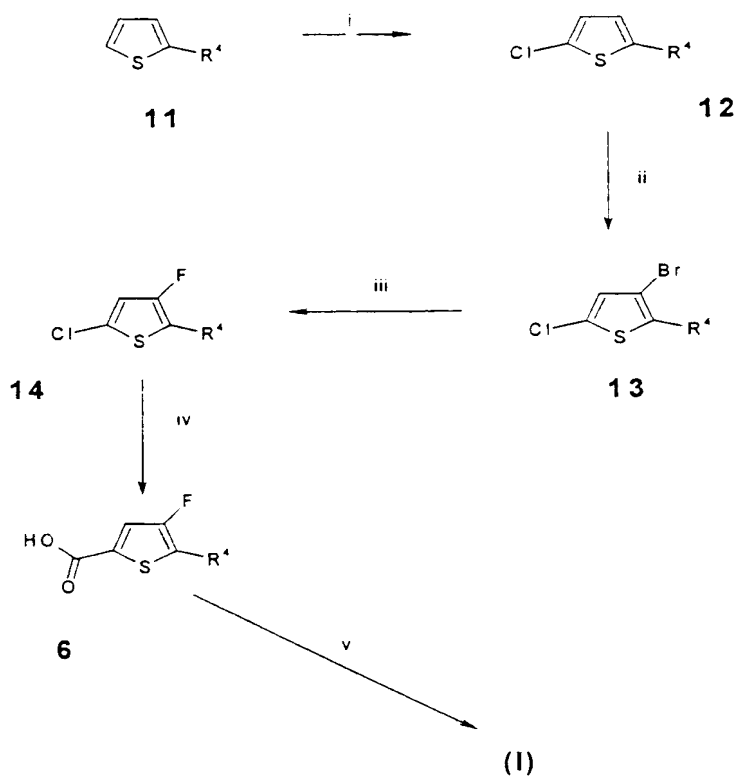
10 iii: 1. NaOH , EtOH 2. H^+ analog Corral, Heterocycles 23, 1431 (1985)

iv: $\text{R}^1 - \text{X} - (\text{A}^1 - \text{M}^1)_a - (\text{A}^2 - \text{M}^2)_b - \text{A}^3 - \text{OH}$, $\text{DCC} / \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Dabei werden die für die Synthese nach Schema 2 benötigten 5-Alkyl-3-aminothiophen-2-carbonsäureester 7 analog Huddleston, Synth. Commun. 9, 731 (1979)

15 oder JP-A 05117263 oder JP-A 06025221 hergestellt.

Schema 3



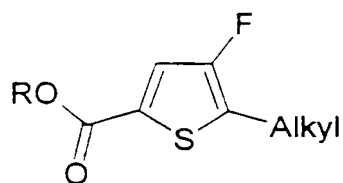
5

- i: N-Chlorsuccinimid, HOAc, Benzol analog Lucas, Tetrahedron Lett. 40, 1775 (1999)
 ii: Br_2 , CHCl_3 analog Lucas, Tetrahedron Lett. 40, 1775 (1999)
 iii: 1. BuLi 2. F-TEDA- BF_4 1. Teilschritt analog Lucas, Tetrahedron Lett. 40, 1775 (1999)
 iv: 1. BuLi 2. CO_2 analog Lucas, Tetrahedron Lett. 40, 1775 (1999)
 v: $\text{R}^1-\text{X}-(\text{A}^1-\text{M}^1)_a-(\text{A}^2-\text{M}^2)_b-\text{A}^3-\text{OH}$, DCC / CH_2Cl_2

10

Die Erfindung betrifft auch die als Zwischenprodukte erhaltenen

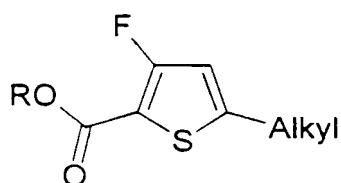
15 5-Alkyl-4-fluor-thiophen-2-carbonsäuren der Formel (II)



(II)

in der Alkyl ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest von 2 bis 16 C-Atomen
5 und R Wasserstoff, Alkalimetall, Erdalkalimetall (1/2), ein geradkettiger oder
verzweigter Alkylrest von 1 bis 16 Atomen, ausgenommen Methyl und tert.-Butyl
ist und

5-Alkyl-3-fluor-thiophen-2-carbonsäuren der Formel (III)



10

(III)

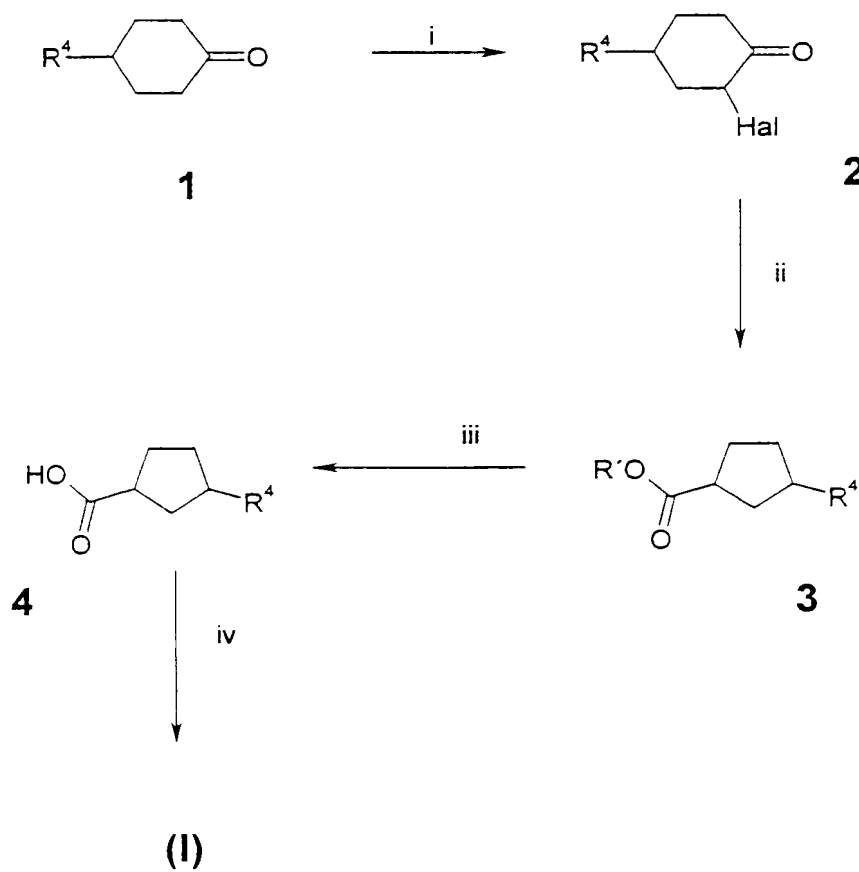
in der Alkyl ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest von 2 bis 16 C-Atomen
und R Wasserstoff, Alkalimetall, Erdalkalimetall (1/2), ein geradkettiger oder
15 verzweigter Alkylrest von 1 bis 16 Atomen ist, und entsprechende
Säurehalogenide, insbesondere Säurechloride davon.

Sie entsprechen teilweise den vorstehenden Verbindungen der Formeln 5, 6, 9 und
10. Sie können für die Herstellung von Flüssigkristallen wie auch
20 Agrochemikalien und Pharmazeutika eingesetzt werden.

Die für die Synthese nach Schema 3 benötigten 2-Alkylthiophene 11 können nach
EP-B 0 500 072 erhalten werden.

Insbesondere wird für Cyclopentanderivate in diesem Zusammenhang auf nachstehende Syntheschemata verwiesen, in denen die Synthese der erfindungsgemäßen Cyclopentan-Derivate beispielhaft näher erläutert wird.

5

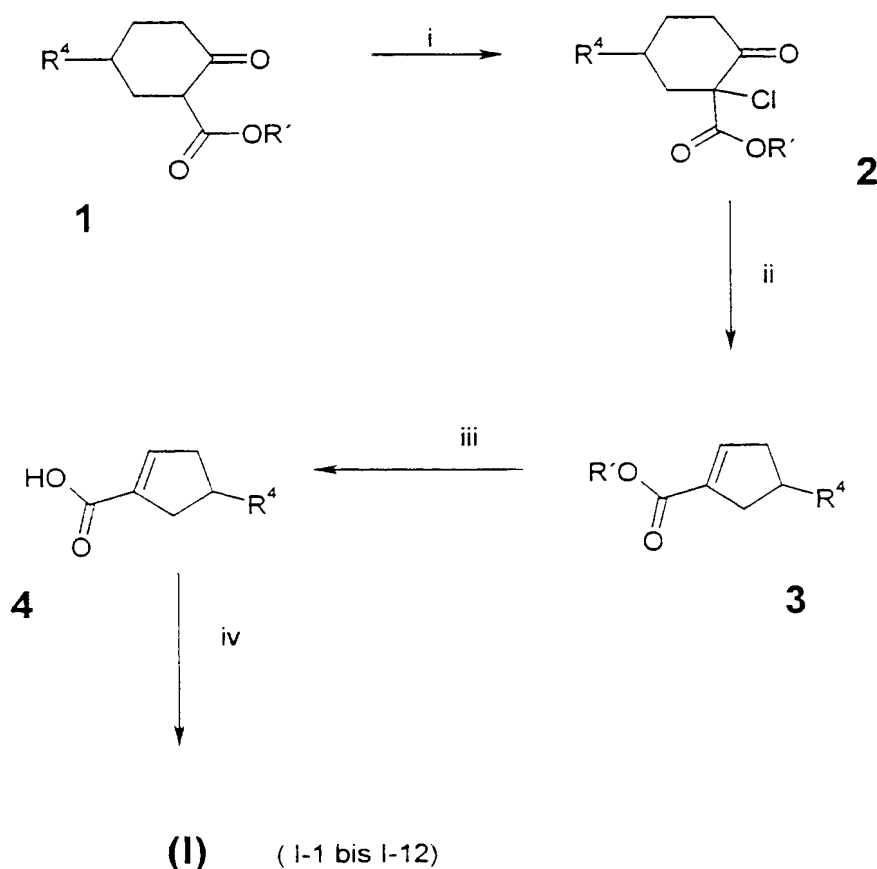
Schema 1

- i: N-Bromsuccinimid, CCl_4 analog Corey, *J. Am. Chem. Soc.* 75, 2301 (1953).
 ii: NaOCH_3 , tert-Butylmethylether analog *Organic Syntheses, Coll. Vol. IV*, 594
 iii: 1. $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ 2. HCl
 5 iv: $\text{R}^1-\text{X}-(\text{A}^1-\text{M}^1)_a-(\text{A}^2-\text{M}^2)_b-\text{A}^3-\text{OH}$, $\text{DCC}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Optional kann in dieser Sequenz eine Isomerisierung zu den trans-Verbindungen, z.B. wie in US 4,873,019 (Beispiel 3) beschrieben, an geeigneter Stelle (z.B. mit 4) vorgenommen werden.

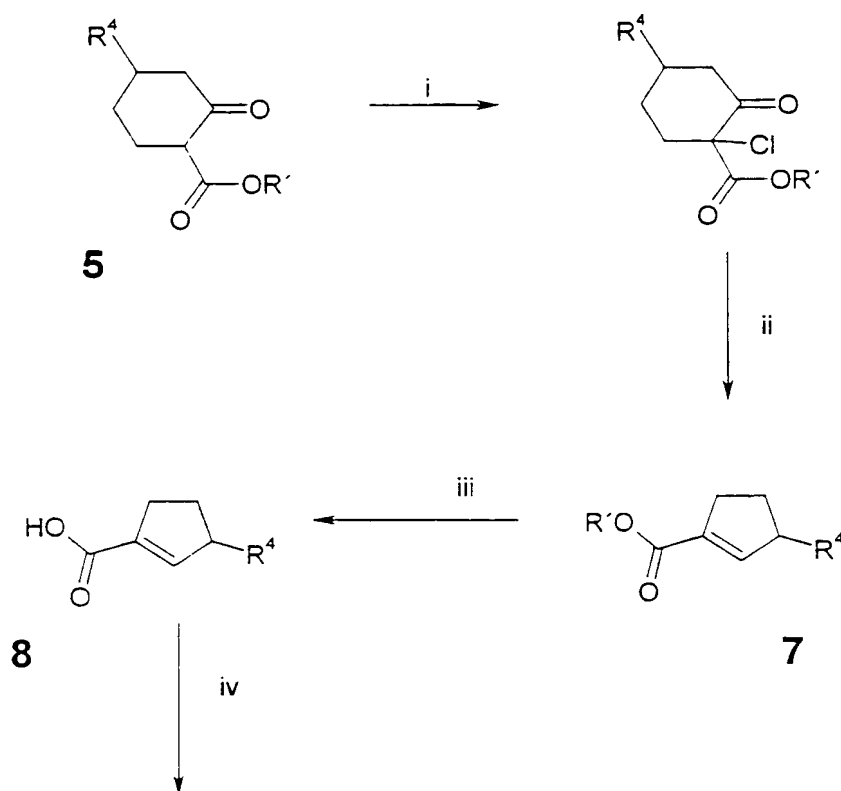
10

Insbesondere wird für Cyclopentenderivate in diesem Zusammenhang auf nachstehende Syntheschemata verwiesen, in denen die Synthese der erfindungsgemäßen Cyclopenten-Derivate beispielhaft näher erläutert wird.

15 **Schema 1**

- i: $t\text{-BuOCl}$, CH_3OH analog Takeda, *Bull.Chem.Soc.Jpn.* 50(7), 1831 (1977).
 ii: Na_2CO_3 , Xylol, 160°C analog Takeda, *Bull.Chem.Soc.Jpn.* 50(7), 1831 (1977).
 iii: 1. $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ 2. HCl
 5 iv: $\text{R}^1\text{-X}-(\text{A}^1\text{-M}^1)_a-(\text{A}^2\text{-M}^2)_b-\text{A}^3\text{-OH}$, $\text{DCC}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Schema 2

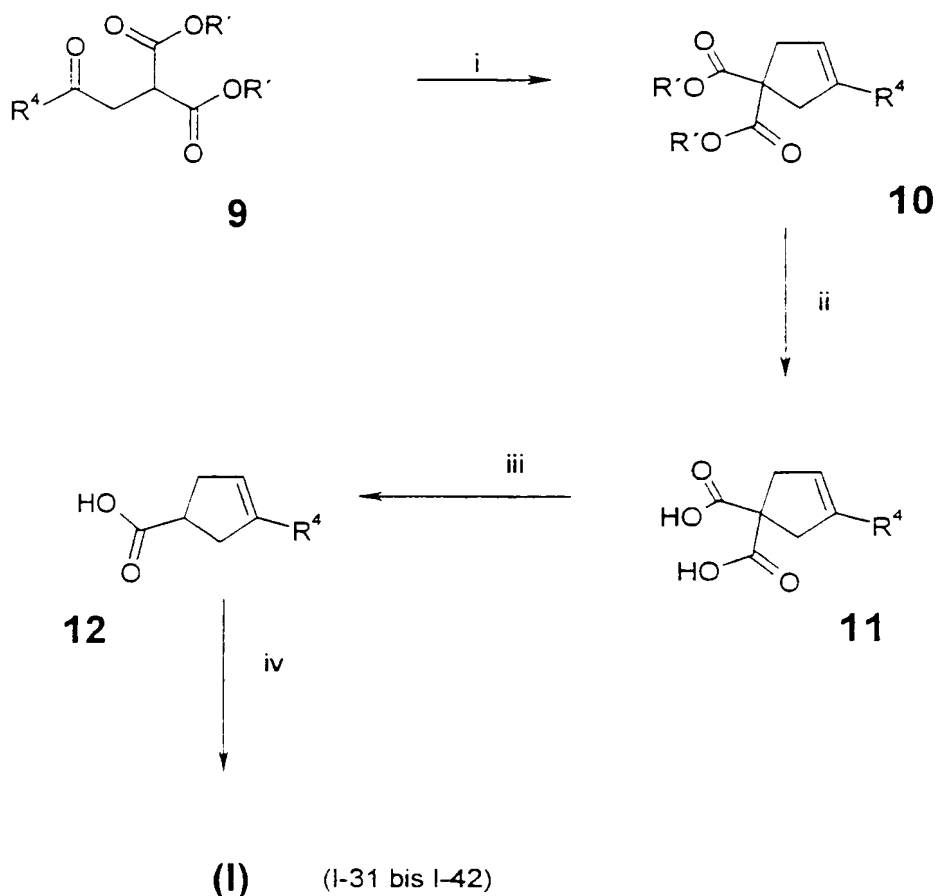


(I) (I-16 bis I-27)

- 10 i: $t\text{-BuOCl}$, CH_3OH analog Takeda, *Bull.Chem.Soc.Jpn.* 50(7), 1831 (1977).
 ii: Na_2CO_3 , Xylol, 160°C analog Takeda, *Bull.Chem.Soc.Jpn.* 50(7), 1831 (1977).
 iii: 1. $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ 2. HCl
 iv: $\text{R}^1\text{-X}-(\text{A}^1\text{-M}^1)_a-(\text{A}^2\text{-M}^2)_b-\text{A}^3\text{-OH}$, $\text{DCC}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Die für die Synthesen nach Schemata 1 bzw. 2 erforderlichen Edukte 1 bzw. 5 lassen sich analog Eisenbraun et al., J.Org.Chem. 32, 3010 (1967) herstellen.

5 Schema 3



- i: Vinyltriphenylphosphoniumbromid (Schweizer's Reagenz). NaH, Et₂O analog Schweizer, J.Org.Chem. 30, 2082 (1965).
- ii: 1.KOH 2.HCl analog Schweizer, J.Org.Chem. 30, 2082 (1965).
- 10 iii: Thermolyse analog Schweizer, J.Org.Chem. 30, 2082 (1965).
- iv: R¹-X- (A¹-M¹)_a - (A²-M²)_b - A³-OH, DCC / CH₂Cl₂

Die für die Synthese nach Schema 3 erforderlichen Edukte 9 lassen sich analog Hurd et al., J.Am.Chem.Soc. 70, 1650 (1948) herstellen.

Was die Verknüpfung funktioneller Derivate der Furane, Isoxazole, Thiazole, Cyclopentane, Cyclopentene und fluorierten Thiophene mit anderen flüssigkristallspezifischen Bausteinen anbelangt, wird ausdrücklich auf DE-A 197 48 432 verwiesen, in der eine Auflistung dem Fachmann geläufiger Methoden angegeben ist.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung von Verbindungen der Formel (I) in Flüssigkristallmischungen, vorzugsweise smektischen und nematischen, besonders bevorzugt chiral-smektischen (ferroelektrischen) Flüssigkristallmischungen. Insbesondere bevorzugt ist die Verwendung in ferroelektrischen Flüssigkristallmischungen, die im Inverse-Mode oder in Anzeigen mit Aktivmatrix-Elementen betrieben werden. Ganz besonders bevorzugt ist die Verwendung in Mischungen für Aktivmatrix-LCDs, bei denen die chiral-smektische Flüssigkristallschicht eine monostabile Monodomäne ausbildet.

Weiterhin Gegenstand der Erfindung sind Flüssigkristallmischungen, vorzugsweise smektische und nematische, besonders bevorzugt ferroelektrische (chiral smektische), enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I).

Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen enthalten im allgemeinen 2 bis 35, vorzugsweise 2 bis 25, besonders bevorzugt 2 bis 20 Komponenten.

Sie enthalten im allgemeinen 0,01 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, an einer oder mehreren, vorzugsweise 1 bis 10, besonders bevorzugt 1 bis 5, ganz besonders bevorzugt 1 bis 3, der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I).

Weitere Komponenten von Flüssigkristallmischungen, die erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (I) enthalten, werden vorzugsweise ausgewählt aus den bekannten Verbindungen mit smektischen und/oder nematischen und/oder

cholesterischen Phasen. In diesem Sinne geeignete weitere Mischungskomponenten sind insbesondere in der internationalen Patentanmeldung PCT/EP 96/03154 sowie DE-A 197 48 432 aufgeführt, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

5

Die erfindungsgemäßen Mischungen wiederum können Anwendung finden in elektrooptischen oder vollständig optischen Elementen, z. B. Anzeigeelementen, Schaltelementen, Lichtmodulatoren, Elementen zur Bildbearbeitung und/oder Signalverarbeitung oder allgemein im Bereich der nichtlinearen Optik.

10

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher eine Schalt- und/oder Anzeigevorrichtung, enthaltend eine, vorzugsweise smektische, Flüssigkristallmischung, die eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I) enthält.

15

Insbesondere bevorzugt sind ferroelektrische Schalt- und/oder Anzeigevorrichtungen, die Aktivmatrix-Elemente enthalten (siehe z. B. DE-A 198 22 830).

20

In der vorliegenden Anmeldung sind verschiedene Dokumente zitiert, beispielsweise um das technische Umfeld der Erfindung zu illustrieren. Auf alle diese Dokumente wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen; sie gelten durch Zitat als Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

25

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele weiter erläutert, ohne sie dadurch beschränken zu wollen.

Thiophenderivate

30

Beispiel 1

4-Fluor-5-propyl-thiophen-2-carbonsäure-[4-(5-undecyl-pyrimidin-2-yl)phenyl]ester

4,9 g 4 - (5-Undecyl-pyrimidin-2-yl)phenol, 2,0 g 4-Fluor-5-propyl-thiophen-2-carbonsäure (hergestellt nach Schema 1 durch Nitrierung von 5-Propyl-thiophen-2-carbonsäuremethylester in HNO_3 / H_2SO_4 zu 4-Nitro-5-propyl-thiophen-2-carbonsäuremethylester, Reduktion desselben zur entsprechenden
5 Aminoverbindung mittels Sn / HCl , Überführung ins Diazoniumtetrafluorborat, dessen Thermolyse und schließlich Verseifung) und 2,1 g Dicyclohexylcarbodiimid werden in 50 ml Dichlormethan 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration, Abdestillation des Dichlormethans, chromatografischer Reinigung (Kieselgel; Dichlormethan / Heptan) und
10 Umkristallisation aus Acetonitril wird die Zielverbindung als farblose Kristalle erhalten.

Analog können die Verbindungen (I-1) bis (I-12) erhalten werden bzw. unter Verwendung der nach Schema 2 hergestellten 5-Alkyl-3-fluor-thiophen-2-
15 carbonsäuren die Verbindungen (I-17) bis (I-29).

Beispiel 2

(4-Fluor-5-propyl-thiophen-2-yl)methyl-[4-(5-undecyl-pyrimidin-2-yl)phenyl]ether

20 Zu einer abreagierten Mischung äquimolarer Mengen Diethylazodicarboxylat und Triphenylphosphan in THF werden äquimolare Mengen 4 - (5-Undecyl-pyrimidin-2-yl)phenol und 4-Fluor-5-propyl-thiophen-2-yl-methanol (hergestellt durch LiAlH_4 -Reduktion von 4-Fluor-5-propyl-thiophen-2-carbonsäuremethylester) gegeben. Nach 24 h bei Raumtemperatur wird im
25 Vakuum zur Trockne gebracht. Nach chromatografischer Reinigung (Kieselgel, Dichlormethan) und Umkristallisation kann die Zielverbindung erhalten werden.

Analog können die Verbindungen (I-13) bis (I-15) sowie (I-30) bis (I-32) erhalten werden.

30

Die Verbindungen der Formeln (I-16) bzw. (I-33) können über die Sequenz 4- (bzw. 3-)Fluor-5-alkyl-thiophen-2-yl-methanol -- 2-Brommethyl-4- (bzw. 3-)

fluor-5-alkyl-thiophen -- 2-Brommethyl-5-alkyl-4-(bzw. 3-)fluor-thiophen-2-yl-triphenylphosphoniumsalz -- Wittig-Reaktion mit 4-(5-R³-pyrimidin-2-yl)benzaldehyd -- Hydrierung erhalten werden.

5 Furanderivate

Beispiel 1

5-Ethyl-furan-2-carbonsäure-[4-(5-undecyl-pyrimidin-2-yl)phenyl]ester

4,9 g 4 - (5-Undecyl-pyrimidin-2-yl)phenol, 1,4 g 5-Ethyl-2-furancarbonsäure
10 (hergestellt nach Perry et al., Appl.Organomet.Chem. 10, 389-392 (1996) aus Furan-2-carbonsäure; Schmp. 90°C) und 2,1 g Dicyclohexylcarbodiimid werden in 50 ml Dichlormethan 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration, Abdestillation des Dichlormethans, chromatografischer Reinigung (Kieselgel; Dichlormethan / Heptan) und Umkristallisation aus Acetonitril wird die
15 Zielverbindung als farblose Kristalle mit der Phasenfolge X 80 (N62) I erhalten.

Analog wird erhalten

Beispiel 2

20 **5-Ethyl-furan-2-carbonsäure-[2-fluor-4-(5-undecyl-pyridin-2-yl)phenyl]ester** mit Schmelzpunkt 76°C.

Analog Beispiel 1 lassen sich die Verbindungen (I-1) bis (I-12) herstellen.

25 Beispiel 3

(5-Ethyl-furan-2-yl)methyl-[4-(5-undecyl-pyrimidin-2-yl)phenyl]ether

Zu einer abreagierten Mischung äquimolarer Mengen Diethylazodicarboxylat und Triphenylphosphan in THF werden äquimolare Mengen 4,9 g 4 - (5-Undecyl-pyrimidin-2-yl)phenol und 5-Ethyl-furan-2-yl-methanol (hergestellt durch LiAlH₄-
30 Reduktion von 5-Ethyl-furan-2-carbonsäuremethylester, der seinerseits durch Veresterung der 5-Ethyl-furan-2-carbonsäure aus Beispiel 1 erhältlich ist) gegeben. Nach 24 h bei Raumtemperatur wird im Vakuum zur Trockne gebracht.

Nach chromatografischer Reinigung (Kieselgel, Dichlormethan) und Umkristallisation kann die Zielverbindung erhalten werden.

Analog können die Verbindungen (I-13) bis (I-15) erhalten werden.

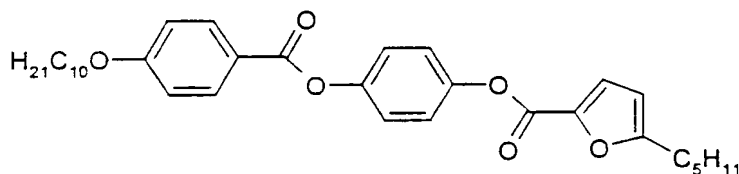
5

Die Verbindungen der Formel (I-16) können über die Sequenz 5-Ethyl-furan-2-yl-methanol -- 2-Brommethyl-5-ethyl-furan --2-Brommethyl-5-ethyl-furan-triphenylphosphoniumsalz -- Wittig-Reaktion mit 4-(5-R³-pyrimidin-2-yl)benzaldehyd -- Hydrierung erhalten werden.

10

Analog wurden die folgenden Verbindungen erhalten:

Beispiel 4



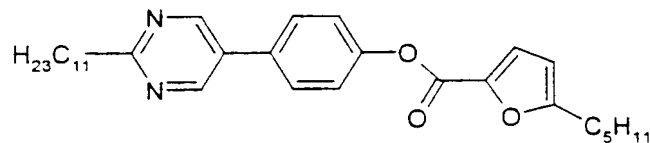
15

X 95 (N 92) I

5-Pentylfuran-2-carbonsäure-[4-(4-decyloxy-benzoyloxy)phenyl]ester

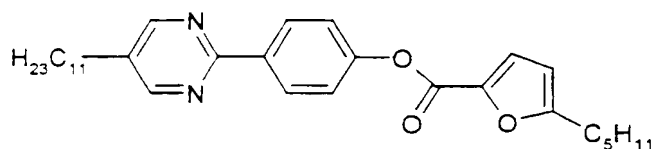
Beispiel 5

20

X 87 (S_A 86) I

5-Pentylfuran-2-carbonsäure-[4-(2-undecyl-pyrimidin-5-yl)phenyl]ester

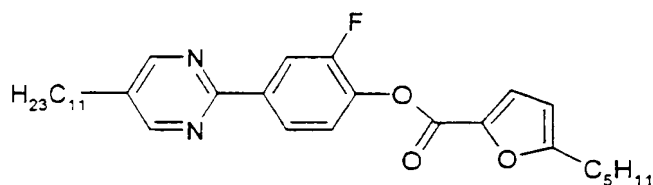
25

Beispiel 6

X 79 I

5

5-Pentylfuran-2-carbonsäure-[4-(5-undecyl-pyrimidin-2-yl)phenyl]ester

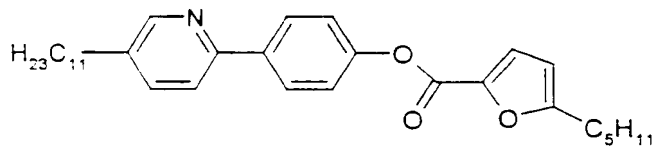
Beispiel 7

10

X 83 I

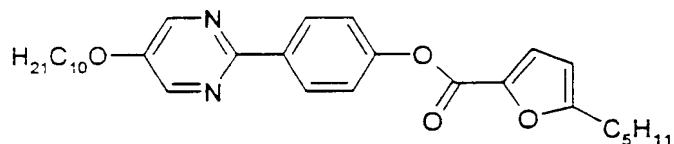
5-Pentylfuran-2-carbonsäure-[2-fluor-4-(5-undecyl-pyrimidin-2-yl)phenyl]ester

15

Beispiel 8X 88 (S_A 68 N 69) I

20

5-Pentylfuran-2-carbonsäure-[4-(5-undecyl-pyridin-2-yl)phenyl]ester

Beispiel 9

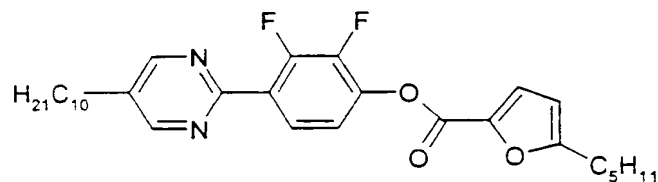
5

X 90 (N 90) I

5-Pentylfuran-2-carbonsäure-[4-(5-decyloxy-pyrimidin-2-yl)phenyl]ester

Beispiel 10

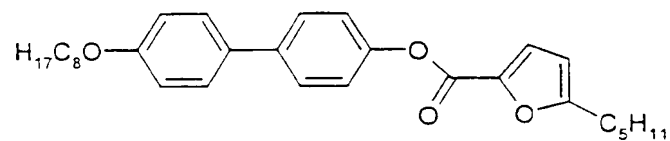
10



X 67 I

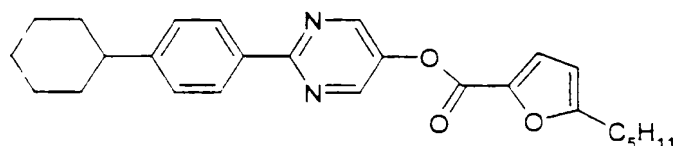
5-Pentylfuran-2-carbonsäure-[2,3-difluor-4-(5-decyl-pyrimidin-2-yl)phenyl]ester

15

Beispiel 11X 78 S_C 94 S_A 96 I

20

5-Pentylfuran-2-carbonsäure-[4-(4-octyloxyphenyl)phenyl]ester

Beispiel 12

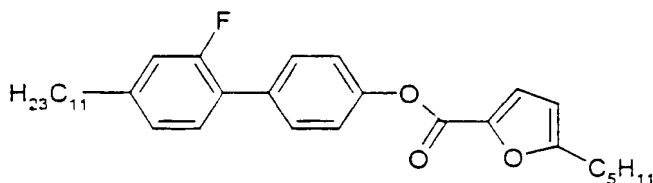
5

X 142 I

5-Pentylfuran-2-carbonsäure-[2-(4-cyclohexylphenyl)pyrimidin-5-yl]ester

Beispiel 13

10



X 74 I

5-Pentylfuran-2-carbonsäure-[4-(2-fluor-4-undecyl-phenyl)phenyl]ester

15

Isoxazolderivate**Beispiel 1**

20 **3-Propyloxy-isoxazol-5-carbonsäure-[4-(5-undecyl-pyrimidin-2-yl)phenyl]ester**

4,9 g 4 - (5-Undecyl-pyrimidin-2-yl)phenol, 1,7 g 3-Propyloxy-isoxazol-5-carbonsäure (hergestellt nach Xue et al., Bioorg.Med.Chem.Letters 8 (1998) 3499 durch Umsetzung des käuflichen 3-Hydroxy-isoxazol-5-carbonsäuremethylesters mit 1-Brompropan bei 60°C in Dimethylformamid / Kaliumcarbonat und
25 anschließende Verseifung mit LiOH in Tetrahydrofuran) und 2,1 g

Dicyclohexylcarbodiimid werden in 50 ml Dichlormethan 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration, Abdestillation des Dichlormethans, chromatografischer Reinigung (Kieselgel; Dichlormethan / Heptan) und Umkristallisation aus Acetonitril wird die Zielverbindung als farblose Kristalle mit der Phasenfolge X 91 S_A 109 N 126 I erhalten.

Analog Beispiel 1 lassen sich die Verbindungen (I-1) bis (I-12) herstellen, in denen R⁴ einen Alkyloxyrest darstellt; unter Verwendung der nach Dulin et al., Proc.Soc.exp.Biol.Med., 1966, 121, 777 hergestellten 3-Alkyl-isoxazol-5-carbonsäuren sind auch die Verbindungen (I-1) bis (I-12) erhältlich, in denen R⁴ einen Alkylrest bedeutet.

Beispiel 2

(3-Propyloxy-isoxazol-5-yl)methyl-[4-(5-undecyl-pyrimidin-2-yl)phenyl]ether

Zu einer abreagierten Mischung äquimolarer Mengen Diethylazodicarboxylat und Triphenylphosphan in THF werden äquimolare Mengen 4 - (5-Undecyl-pyrimidin-2-yl)phenol und 3-Propyloxy-isoxazol-5-yl-methanol (hergestellt durch LiAlH₄-Reduktion von 3-Propyloxy-isoxazol-5-carbonsäuremethylester) gegeben. Nach 24 h bei Raumtemperatur wird im Vakuum zur Trockne gebracht. Nach chromatografischer Reinigung (Kieselgel, Dichlormethan) und Umkristallisation kann die Zielverbindung erhalten werden.

Analog können die Verbindungen (I-13) bis (I-15) erhalten werden.

Thiazolderivate

Beispiel 1

2-Propyl-thiazol-5-carbonsäure-[4-(5-undecyl-pyrimidin-2-yl)phenyl]ester

4,9 g 4 - (5-Undecyl-pyrimidin-2-yl)phenol, 1,7 g 2-Propyl-thiazol-5-carbonsäure (hergestellt nach Clemence et al., Eur.J.Med.Chem.-Chimica Therapeutica 1976-11, no.6, p.567-570) und 2,1 g Dicyclohexylcarbodiimid werden in 50 ml Dichlormethan 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration, Abdestillation

des Dichlormethans, chromatografischer Reinigung (Kieselgel; Dichlormethan / Heptan) und Umkristallisation aus Acetonitril wird die Zielverbindung als farblose Kristalle erhalten.

- 5 Analog Beispiel 1 lassen sich die Verbindungen (I-1) bis (I-12) herstellen.

Beispiel 2

(2-Propyl-thiazol-5-yl)methyl-[4-(5-undecyl-pyrimidin-2-yl)phenyl]ether

- 10 Zu einer abreagierten Mischung äquimolarer Mengen Diethylazodicarboxylat und Triphenylphosphan in THF werden äquimolare Mengen 4 - (5-Undecyl-pyrimidin-2-yl)phenol und 2-Propyl-thiazol-5-yl-methanol (hergestellt durch LiAlH₄-Reduktion von 2-Propyl-thiazol-5-carbonsäuremethylester) gegeben. Nach 24 h bei Raumtemperatur wird im Vakuum zur Trockne gebracht. Nach chromatografischer Reinigung (Kieselgel, Dichlormethan) und Umkristallisation
15 kann die Zielverbindung erhalten werden.

Analog können die Verbindungen (I-13) bis (I-15) erhalten werden.

Cyclopentanderivate

20

Beispiel 1

3-Ethyl-cyclopentancarbonsäure-[4-(5-undecyl-pyrimidin-2-yl)phenyl]ester

- 4,9 g 4 - (5-Undecyl-pyrimidin-2-yl)phenol, 1,5 g 3-Ethyl-cyclopentancarbonsäure und 2,1 g Dicyclohexylcarbodiimid werden in 50 ml
25 Dichlormethan 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration, Abdestillation des Dichlormethans, chromatografischer Reinigung (Kieselgel; Dichlormethan / Heptan) und Umkristallisation aus Acetonitril wird die Zielverbindung als farblose Kristalle erhalten.

- 30 Analog können die Verbindungen (I-1) bis (I-12) erhalten werden.

Beispiel 2**(3-Ethyl-cyclopentan-1-yl)methyl-[4-(5-undecyl-pyrimidin-2-yl)phenyl]ether**

Zu einer abreagierten Mischung äquimolarer Mengen Diethylazodicarboxylat und Triphenylphosphan in THF werden äquimolare Mengen 4 - (5-Undecyl-
 5 pyrimidin-2-yl)phenol und 3-Ethyl-cyclopentan-1-yl-methanol (hergestellt durch LiAlH_4 -Reduktion von 3-Ethyl-cyclopentancarbonsäuremethylester) gegeben. Nach 24 h bei Raumtemperatur wird im Vakuum zur Trockne gebracht. Nach chromatografischer Reinigung (Kieselgel, Dichlormethan) und Umkristallisation kann die Zielverbindung erhalten werden.

10

Analog können die Verbindungen (I-13) bis (I-15) erhalten werden.

Die Verbindungen der Formeln (I-16) bzw. (I-33) können über die Sequenz

3-Alkyl-cyclopentan-1-yl-methanol

15 *1-Brommethyl-3-alkyl-cyclopentan*

(1-Brommethyl-3-alkyl-cyclopentan)triphenylphosphoniumsalz

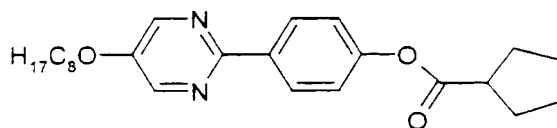
Wittig-Reaktion mit 4-(5- R^3 -pyrimidin-2-yl)benzaldehyd

Hydrierung

erhalten werden.

20

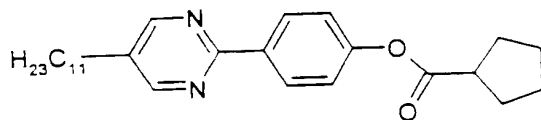
Analog wurden die folgenden Verbindungen erhalten:

Beispiel 3

25

X 95 I

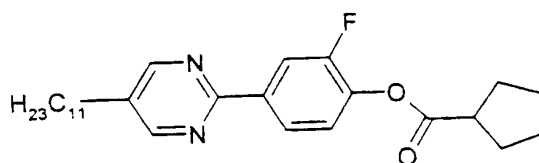
Cyclopentancarbonsäure-[4-(5-octyloxy-pyrimidin-2-yl)phenyl]ester

Beispiel 4

X 73 I

5

Cyclopentancarbonsäure-[4-(5-undecyl-pyrimidin-2-yl)phenyl]ester

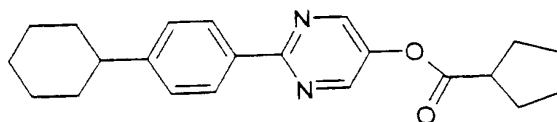
Beispiel 5

10

X 66 I

Cyclopentancarbonsäure-[2-fluor-4-(5-undecyl-pyrimidin-2-yl)phenyl]ester

15

Beispiel 6

X 164 I

20

Cyclopentancarbonsäure-[2-(4-cyclohexyl)phenyl-pyrimidin-5-yl]ester

Cyclopentenderivate

Beispiel 1

3-Ethyl-1-cyclopenten-1-carbonsäure-[4-(5-undecyl-pyrimidin-2-yl)phenyl]ester

5 4,9 g 4 - (5-Undecyl-pyrimidin-2-yl)phenol, 1,5 g 3-Ethyl-1-cyclopenten-1-carbonsäure und 2,1 g Dicyclohexylcarbodiimid werden in 50 ml Dichlormethan 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration, Abdestillation des Dichlormethans, chromatografischer Reinigung (Kieselgel; Dichlormethan / Heptan) und Umkristallisation aus Acetonitril wird die Zielverbindung erhalten.

10

Analog können die Verbindungen (I-1) bis (I-12), (I-16) bis (I-27) und (I-31) bis (I-42) erhalten werden.

Beispiel 2

(3-Ethyl-1-cyclopenten-1-yl)methyl-[4-(5-undecyl-pyrimidin-2-yl)phenyl]ether

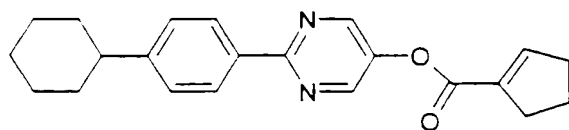
Zu einer abreagierten Mischung äquimolarer Mengen Diethylazodicarboxylat und Triphenylphosphan in THF werden äquimolare Mengen 4 - (5-Undecyl-pyrimidin-2-yl)phenol und 3-Ethyl-1-cyclopenten-1-yl-methanol (hergestellt
20 durch LiAlH_4 -Reduktion von 3-Ethyl-1-cyclopenten-1-carbonsäuremethylester analog Takeda, Bull.Chem.Soc.Jpn. 50 (7),1831 (1977)) gegeben. Nach 24 h bei Raumtemperatur wird im Vakuum zur Trockne gebracht. Nach chromatografischer Reinigung (Kieselgel, Dichlormethan) und Umkristallisation kann die Zielverbindung erhalten werden.

25

Analog können die Verbindungen (I-13) bis (I-15), (I-28) bis (I-30) und (I-43) bis (I-45) erhalten werden.

Analog wurden die folgenden Verbindungen erhalten:

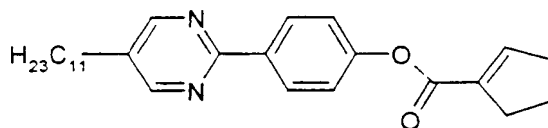
30

Beispiel 3

X 176 I

5

Cyclopent-1-en-1-carbonsäure-[2-(4-cyclohexyl)phenyl-pyrimidin-5-yl]ester

Beispiel 4

10

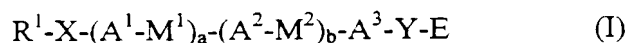
X 109 I

Cyclopent-1-en-1-carbonsäure-[4-(5-undecyl-pyrimidin-2-yl)phenyl]ester

Patentansprüche

5

1. Fünfring-Verbindungen der Formel (I),



10 wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

E einen Fünfring enthaltender Rest T-Z-R² mit den Bedeutungen:

(i) **T** ungerichtet

15 **4-Fluorthiophen-2,5-diyl, 3-Fluorthiophen-2,5-diyl,**
3-Fluorthiophen-2,4-diyl oder 5-Fluorthiophen-2,4-diyl

Z eine Einfachbindung oder -O-

R² Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit
oder ohne asymmetrische C-Atome) mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei
20 eine nicht terminale CH₂-Gruppe durch -O- oder -OC(=O)- oder
-C(=O)O- ersetzt sein kann und/oder ein oder mehrere H-Atome
durch F ersetzt sein können mit den Maßgaben,
b) daß die dem Thiophen nächste -CH₂-Gruppe dann nicht durch
-O- ersetzt sein kann, wenn Z -O- ist

25 b) R² nur dann Wasserstoff sein kann, wenn Z eine Einfachbindung
ist,

(ii) **T** Furan-2,5-diyl oder Furan-2,4-diyl
Z eine Einfachbindung oder -O-

R² Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei

eine nicht terminale, nicht dem Furan benachbarte $-\text{CH}_2$ -Gruppe durch $-\text{O}-$ oder $-\text{OC}(=\text{O})-$ oder $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ ersetzt sein kann und/oder ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können.

- 5 (iii) T ist ungerichtet Isoxazol-3,5-diyl
Z eine Einfachbindung oder $-\text{O}-$

R^2 Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei
10 eine nicht terminale CH_2 -Gruppe durch $-\text{O}-$ oder $-\text{OC}(=\text{O})-$ oder $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ ersetzt sein kann und/oder ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können mit den Maßgaben,
a) daß die dem Isoxazol nächste $-\text{CH}_2$ -Gruppe dann nicht durch $-\text{O}-$ ersetzt sein kann, wenn Z $-\text{O}-$ ist
15 b) R^2 nur dann Wasserstoff sein kann, wenn Z eine Einfachbindung ist,

- (iv) T ungerichtet Thiazol-2,5-diyl oder Thiazol-2,4-diyl
Z Einfachbindung

20 R^2 Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei eine nicht terminale CH_2 -Gruppe durch $-\text{O}-$ oder $-\text{OC}(=\text{O})-$ oder $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ ersetzt sein kann und/oder ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können,

25

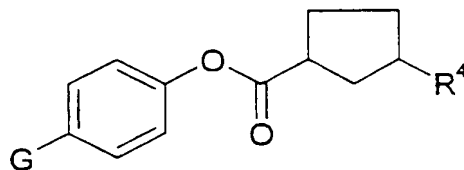
- (v) T Cyclopentan-1,3-diyl
Z eine Einfachbindung oder $-\text{O}-$

R^2 Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei
30 eine nicht terminale CH_2 -Gruppe durch $-\text{O}-$ oder $-\text{OC}(=\text{O})-$ oder $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ ersetzt sein kann und/oder ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können mit den Maßgaben.

- a) daß die dem Cyclopentan nächste -CH₂-Gruppe dann nicht durch -O- ersetzt sein kann, wenn Z -O- ist
- b) daß R² nur dann Wasserstoff sein kann, wenn Z eine Einfachbindung ist,

5

wobei die Verbindungen der Formel (II) ausgenommen werden



(II)

in denen

10 **R⁴** die für R² angegebene Bedeutung hat

G trans-4-Propyl-cyclohexyl oder trans-4-Butyl-cyclohexyl oder eine Alkylgruppe von 1 bis 15 C-Atomen, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen ersetzt sein können durch -O-, -CO-, -OCO-, -O-CO-O-, -CHHalogen-, -CHCN- und/oder -CH=CH- oder F, CN

15 bedeutet,

(vi) **T** Cyclopentan-1,3-diyl, bei dem eine -CH₂CH₂- bzw. -CH₂CH- Gruppe ersetzt ist durch eine -CH=CH- bzw. CH=C-Gruppe

Z Einfachbindung

20 **R²** Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei eine nicht terminale CH₂-Gruppe durch -O- oder -OC(=O)- oder -C(=O)O- ersetzt sein kann und/oder ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können mit der Maßgabe, daß die dem Cyclopentan nächste -CH₂-Gruppe nicht ersetzt sein kann,

25 und wobei

Y nicht -CH₂-CH₂- sein kann,

- R¹** Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter C₁₋₂₀-Alkyl- oder C₂₋₂₀-Alkenylrest (mit oder ohne asymmetrische C-Atome), wobei
- 5 a) eine oder zwei nicht terminale CH₂-Gruppen unabhängig voneinander durch -O- oder -C(=O)- ersetzt sein können mit der Maßgabe, daß zwei benachbarte CH₂-Gruppen nicht gleich ersetzt sein können und/oder
- b) eine CH₂-Gruppe durch -C≡C- ersetzt sein kann und/oder
- c) eine CH₂-Gruppe durch -Si(CH₃)₂-, Cyclopropan-1,2-diyl, Cyclobutan-1,3-diyl, Cyclopentan-1,4-diyl, Bicyclo[1.1.1]pentan-10 1,3-diyl oder Cyclohexan-1,4-diyl ersetzt sein kann und/oder
- d) ein oder mehrere H-Atome durch F und/oder CN ersetzt sein können;
- e) im Falle eines verzweigten Alkylrestes mit asymmetrischen C-Atomen die asymmetrischen C-Atome -CH₃, -OCH₃, -CF₃, F, CN und/oder Cl als Substituenten aufweisen oder
- 15 in einen 3- bis 7-gliedrigen Ring eingebaut sind, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O- und eine zu diesen nicht benachbarte CH₂-Gruppe durch -OC(=O)- ersetzt sein können;
- 20
- X** eine Einfachbindung, -O-, OC(=O)-, -C(=O)O- oder -OC(=O)O-
- Y** -OC(=O)-, -OCH₂-, -CH₂CH₂-

A¹, A², A³ sind unabhängig voneinander

- 25 Phenylen-1,4-diyl, gegebenenfalls ein- oder zweifach substituiert durch CN oder F, Phenylen-1,3-diyl, gegebenenfalls ein- oder zweifach substituiert durch CN oder F, Cyclohexan-1,4-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch CN und/oder CH₃ und/oder F ersetzt sein können, 1-Cyclohexen-1,4-diyl, wobei ein H-Atom durch F ersetzt sein kann, 1-Alkyl-1-silacyclohexan-1,4-diyl, Pyridin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach
- 30 substituiert durch F, Pyrimidin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F, Cyclopentan-2,5-diyl, Thiophen-2,5-diyl;

M^1 , M^2 sind unabhängig voneinander ungerichtet

-OC(=O)-, -OCH₂-, -CH₂CH₂-, -OC(=O)CH₂CH₂-, -OCH₂CH₂CH₂-,
-C≡C-, -CH₂CH₂CH₂CH₂- oder eine Einfachbindung;

5 **a, b** sind unabhängig voneinander gleich 0 oder 1.

2. Flüssigkristallmischung enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1.

10 3. Flüssigkristallmischung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,01 bis 80 Gew.-% an einer oder mehreren Verbindungen der Formel (I) enthält.

4. Flüssigkristallmischung nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie ferroelektrisch (chiral smektisch) ist.

15

5. Flüssigkristallmischung nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie nematisch ist.

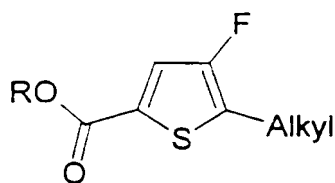
6. Ferroelektrische Schalt- und/oder Anzeigevorrichtung, enthaltend eine

20 ferroelektrische Flüssigkristallmischung gemäß Anspruch 4.

7. Ferroelektrische Schalt- und/oder Anzeigevorrichtung gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie Aktivmatrixelemente enthält und die Flüssigkristallschicht eine monostabile Monodomäne ausbildet.

25

8. 5-Alkyl-4-fluor-thiophen-2-carbonsäuren der Formel (II)



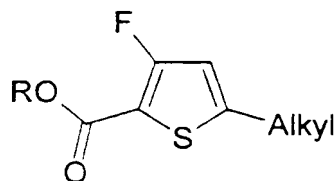
(II)

5

in der Alkyl ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest von 2 bis 16 C-Atomen und R Wasserstoff, Alkalimetall, Erdalkalimetall (1/2), ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest von 1 bis 16 Atomen, ausgenommen Methyl und tert.-Butyl, ist, oder entsprechende Säurehalogenide.

10

9. 5-Alkyl-3-fluor-thiophen-2-carbonsäuren der Formel (III)



(III)

15

in der Alkyl ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest von 2 bis 16 C-Atomen und R Wasserstoff, Alkalimetall, Erdalkalimetall (1/2), ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest von 1 bis 16 Atomen ist, oder entsprechende Säurehalogenide.

20

10. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formeln (II) und (III) gemäß Ansprüchen 8 und 9 für die Herstellung von Flüssigkristallen, Agrochemikalien und Pharmazeutika.

11. Fluorierte Fünfring-Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in den Cyclopentenderivaten (vi) **T** 1-Cyclopenten-1,3-diyl, 1-Cyclopenten-1,4-diyl oder 3-Cyclopenten-1,3-diyl bedeutet.
- 5 12. Fluorierte Fünfring-Verbindungen nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß in den Cyclopentenderivaten (vi) die Gruppierung **-Y-T-** 1-Cyclopenten-1-carbonyloxy-3-yl, 1-Cyclopenten-1-carbonyloxy-4-yl oder 3-Cyclopenten-1-carbonyloxy-3-yl bedeutet.



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. März 2001 (08.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/16131 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07D 409/12**,
405/12, 333/28, 307/54, 413/12, 417/12, 239/26, 239/34,
C09K 19/04, 19/58, 19/34, 19/20

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP00/08518**

(22) Internationales Anmeldedatum:
31. August 2000 (31.08.2000)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
199 41 649.4 1. September 1999 (01.09.1999) DE
199 41 651.6 1. September 1999 (01.09.1999) DE
199 41 650.8 1. September 1999 (01.09.1999) DE
199 41 653.2 1. September 1999 (01.09.1999) DE
199 41 654.0 1. September 1999 (01.09.1999) DE
199 41 656.7 1. September 1999 (01.09.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **CLARIANT INTERNATIONAL LTD [CH/CH]**;
Rothausstrasse 61, CH-4132 Muttenz (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HORNUNG, Bar-
bara [DE/DE]**; Schulstrasse 21 A, D-63594 Hasselroth

(DE). **NONAKA, Toshiaki [JP/JP]**; Kubo 1-18-10
Kakegawa-shi, Shizuoka Pref. 436-0027 (JP). **OGAWA,
Ayako [JP/JP]**; 1-6-19-101 Shimomata-Minami,
Kakegawa-city, Shizuoka 436-0026 (JP). **SCHMIDT,
Wolfgang [DE/DE]**; Staffordstrasse 5A, D-63303 Dreie-
ich (DE). **WINGEN, Rainer [DE/DE]**; Langenhainer Weg
11, D-65795 Hattersheim (DE).

(74) Anwalt: **ISENBRUCK, Günter**; Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-An-
lage 12, D-68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): **DE, JP, KR, US.**

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: **30. August 2001**

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: **FIVE MEMBERED-RING COMPOUNDS AND UTILIZATION THEREOF IN LIQUID CRYSTAL MIXTURES**

(54) Bezeichnung: **FÜNFRING-VERBINDUNGEN UND IHRE VERWENDUNG IN FLÜSSIGKRISTALLINEN MISCHUN-
GEN**

(57) Abstract: The invention relates to five-membered ring-compounds of formula (I), $R^1-X-(A^1-M^1)_a-(A^2-M^2)_b-A^3-Y-E$ (I) wherein
E is a five-membered ring containing T-Z-R² radical and T is non-directed 4-fluorothiophen-2,5-diyl, 3-fluorothiophen-2,5-diyl,
3-fluorothiophen-2,4-diyl, 5-fluorothiophen-2,4-diyl, furan-2,5-diyl, furan-2,4-diyl, isoxazol-3,5-diyl, thiazol-2,5-diyl, thiazol-2,4-
diyl, cyclopentan-1,3-diyl, cyclopenten-1,3-diyl, R¹ and R² are hydrogen, X is a simple compound, -O- is, OC(=O)-, -C(=O)O-
or -OC(=O)O-, Y is -OC(=O)-, -OCH₂-, -CH₂CH₂-, Z is a simple compound or -O-, A¹, A², A³ are separate phenylen-1,4-diyls,
M¹, M² are non-directed and independent of each other -OC(=O)-, -OCH₂-, -CH₂CH₂-, -OC(=O)CH₂CH₂-, -OCH₂CH₂CH₂-, -C≡C-,
-CH₂CH₂CH₂CH₂- or are a simple compound, a, b are independent of each other and are equal to 0 or 1, and are utilized in liquid
crystal mixtures.

(57) Zusammenfassung: Fünfring-Verbindungen der Formel (I): $R^1-X-(A^1-M^1)_a-(A^2-M^2)_b-A^3-Y-E$, wobei E ein einen Fünfring
enthaltender Rest T-Z-R² ist und beispielsweise T ungerichtet 4-Fluorothiophen-2,5-diyl, 3-Fluorothiophen-2,5-diyl, 3-Fluorothiophen-
2,4-diyl, 5-Fluorothiophen-2,4-diyl, Furan-2,5-diyl, Furan-2,4-diyl, Isoxazol-3,5-diyl, Thiazol-2,5-diyl, Thiazol-2,4-diyl, Cyclopen-
tan-1,3-diyl, Cyclopenten-1,3-diyl ist, R¹ und R² Wasserstoff sind, X eine Einfachbindung, -O-, OC(=O)-, -C(=O)O- oder -OC(=O)O-
ist, Y -OC(=O)-, -OCH₂-, -CH₂CH₂- ist, Z eine Einfachbindung oder -O- ist, A¹, A², A³ unabhängig voneinander Phenylen-1,4-
diyl sind, M¹, M² unabhängig voneinander ungerichtet -OC(=O)-, -OCH₂-, -CH₂CH₂-, -OC(=O)CH₂CH₂-, -OCH₂CH₂CH₂-, -C≡C-,
-CH₂CH₂CH₂CH₂- oder eine Einfachbindung sind, a, b unabhängig voneinander gleich 0 oder 1 sind, werden in FLC-Mischungen
eingesetzt.



WO 01/16131 A3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No
PCT/EP 00/08518

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07D409/12 C07D405/12 C07D333/28 C07D307/54 C07D413/12
C07D417/12 C07D239/26 C07D239/34 C09K19/04 C09K19/58
C09K19/34 C09K19/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 44 46 836 A (HOECHST AG) 29 June 1995 (1995-06-29) the whole document	1,2,4,6
X	BROWN J W ET AL: "SOME THREE-RING ESTERS CONTAINING A FIVE-MEMBERED HETEROAROMATIC RING. A COMPARISON OF LIQUID CRYSTAL PROPERTIES" MOLECULAR CRYSTALS AND LIQUID CRYSTALS (INC. NONLINEAR OPTICS),GB,GORDON AND BREACH SCIENCE PUBLISHERS, READING, vol. 173, 1 August 1989 (1989-08-01), pages 121-140, XP000082009 the whole document	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C

☒ Patent family members are listed in annex

* Special categories of cited documents

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *S* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 March 2001

Date of mailing of the international search report

16. 03. 2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Puetz, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 00/08518

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication where appropriate of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	M.A. OSMAN ET AL: "stable liquid crystals with large negative dielectric anisotropy-III" MOLECULAR CRYSTALS AND LIQUID CRYSTALS, LETTERS, vol. 82, 1983, pages 339-344, XP002161810 the whole document ---	1
A	EP 0 364 923 A (CANON KK) 25 April 1990 (1990-04-25) claims; examples 14-38 ---	1-4,6
A	EP 0 500 072 A (CANON KK) 26 August 1992 (1992-08-26) cited in the application page 6, line 54 -page 8, line 9 page 19, line 1 -page 39, line 50 claims; examples 1-23 ---	1-4,6
A	GB 2 229 179 A (MERCK PATENT GMBH) 19 September 1990 (1990-09-19) the whole document ---	1-6
A	D.F. ANDRES ET AL.: "reaction of thioglycolate with alpha-Fluoro-beta-(phenylthio)enones (or -enals): Synthesis of substituted alpha-Carboxy-gamma-fluorothiophenes" TETRAHEDRON LETTERS, vol. 38, no. 6, - 1997 pages 1049-1052, XP002154187 cited in the application the whole document ---	8
A	C. CORRAL ET AL.: "the behaviour of vicinal alkyl aminothiophenecarboxylates in the sandmeyer and schiemann reactions" HETEROCYCLES, vol. 23, no. 6, - 1985 XP000972048 cited in the application the whole document ---	9
A	DE 197 40 898 A (AMERICAN CYANAMID CO) 26 March 1998 (1998-03-26) table 2 ---	1
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198817 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E13, AN 1988-115423 XP002161811 & JP 63 060981 A (KAWASAKI KASEI KOGYO KK) , 17 March 1988 (1988-03-17) cited in the application abstract --- -/--	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.

PCT/EP 00/08518

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document with indication where appropriate of the relevant passages	Relevant to claim No
A	<p>TAKENAKA S ET AL: "The Sa-Sa transition in a homologous series of 4(4-alkoxyphenoxy)carbon" MOLECULAR CRYSTALS AND LIQUID CRYSTALS (INC. NONLINEAR OPTICS),GB,GORDON AND BREACH SCIENCE PUBLISHERS, READING, vol. 131, no. 3/04, 1985, pages 257-271, XP002134543 the whole document</p> <p>-----</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP 00/08518

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17.2(a) for the following reasons:

- 1 ☐ Claims Nos.
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
- 2 ☐ Claims Nos.
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
- 3 ☐ Claims Nos.
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See supplemental sheet

- 1 ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
- 2 ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
- 3 ☒ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
1-7 (all in part, with regard to (I)(i) and (I)(ii)), 8/10
- 4 ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

The International Searching Authority found that this International Application contains several inventions or groups of inventions, as follows:

1. Claims nos: 1-7 (all in part), 8, 9, 10 (in part)

The compounds of formula (I), in which $E = T-Z-R_2$, where T is defined as in (i), liquid crystal mixtures and liquid crystal display devices containing compounds of this type, compounds of formula (II) and (III) and the use of the compounds (II) and (III).

2. Claims nos: 1-7 (all in part)

The compounds of formula (I), in which $E = T-Z-R_2$, where T is defined as in (ii), liquid crystal mixtures and liquid crystal display devices containing compounds of this type.

3. Claims nos: 1-7 (all in part)

The compounds of formula (I), in which $E = T-Z-R_2$, where T is defined as in (iii), liquid crystal mixtures and liquid crystal display devices containing compounds of this type.

4. Claims nos: 1-7 (all in part)

The compounds of formula (I), in which $E = T-Z-R_2$, where T is defined as in (iv), liquid crystal mixtures and liquid crystal display devices containing compounds of this type.

5. Claims nos: 1-7 (all in part)

The compounds of formula (I), in which $E = T-Z-R_2$, where T is defined as in (v), liquid crystal mixtures and liquid crystal display devices containing compounds of this type.

6. Claims nos: 1-7 (in part), 11, 12

The compounds of formula (I), in which $E = T-Z-R_2$, where T is defined as in (vi), liquid crystal mixtures and liquid crystal display devices containing compounds of this type.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/08518

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4446836 A	29-06-1995	JP 7188661 A US 5853612 A	25-07-1995 29-12-1998
EP 0364923 A	25-04-1990	AT 92092 T DE 68907847 D DE 68907847 T ES 2044013 T JP 2196785 A JP 2692986 B US 5116530 A	15-08-1993 02-09-1993 25-11-1993 01-01-1994 03-08-1990 17-12-1997 26-05-1992
EP 0500072 A	26-08-1992	JP 3005063 B JP 4264192 A AT 122090 T DE 69202271 D DE 69202271 T ES 2071359 T US 5250218 A	31-01-2000 18-09-1992 15-05-1995 08-06-1995 05-10-1995 16-06-1995 05-10-1993
GB 2229179 A	19-09-1990	NONE	
DE 19740898 A	26-03-1998	BR 9704742 A FR 2753450 A GB 2317384 A,B JP 10139605 A	12-01-1999 20-03-1998 25-03-1998 26-05-1998
JP 63060981 A	17-03-1988	NONE	

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Inte Aktenzeichen

PCT/EP 00/08518

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07D409/12 C07D405/12 C07D333/28 C07D307/54 C07D413/12
C07D417/12 C07D239/26 C07D239/34 C09K19/04 C09K19/58
C09K19/34 C09K19/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07D C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr
X	DE 44 46 836 A (HOECHST AG) 29. Juni 1995 (1995-06-29) das ganze Dokument	1,2,4,6
X	BROWN J W ET AL: "SOME THREE-RING ESTERS CONTAINING A FIVE-MEMBERED HETEROAROMATIC RING. A COMPARISON OF LIQUID CRYSTAL PROPERTIES" MOLECULAR CRYSTALS AND LIQUID CRYSTALS (INC. NONLINEAR OPTICS).GB,GORDON AND BREACH SCIENCE PUBLISHERS, READING, Bd. 173, 1. August 1989 (1989-08-01), Seiten 121-140, XP000082009 das ganze Dokument	1

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. März 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

16. 03. 2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040; Tx 31 651 epo nl.
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Puetz, C

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	bezeichnung der Veröffentlichung soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	M.A. OSMAN ET AL: "stable liquid crystals with large negative dielectric anisotropy-III" MOLECULAR CRYSTALS AND LIQUID CRYSTALS, LETTERS, Bd. 82, 1983, Seiten 339-344, XP002161810 das ganze Dokument ---	1
A	EP 0 364 923 A (CANON KK) 25. April 1990 (1990-04-25) Ansprüche; Beispiele 14-38 ---	1-4,6
A	EP 0 500 072 A (CANON KK) 26. August 1992 (1992-08-26) in der Anmeldung erwähnt Seite 6, Zeile 54 -Seite 8, Zeile 9 Seite 19, Zeile 1 -Seite 39, Zeile 50 Ansprüche; Beispiele 1-23 ---	1-4,6
A	GB 2 229 179 A (MERCK PATENT GMBH) 19. September 1990 (1990-09-19) das ganze Dokument ---	1-6
A	D.F. ANDRES ET AL.: "reaction of thioglycolate with alpha-Fluoro-beta-(phenylthio)enones (or -enals): Synthesis of substituted alpha-Carboxy-gamma-fluorothiophenes" TETRAHEDRON LETTERS, Bd. 38, Nr. 6, - 1997 Seiten 1049-1052, XP002154187 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	8
A	C. CORRAL ET AL.: "the behaviour of vicinal alkyl aminothiophenecarboxylates in the sandmeyer and schiemann reactions" HETEROCYCLES, Bd. 23, Nr. 6, - 1985 XP000972048 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	9
A	DE 197 40 898 A (AMERICAN CYANAMID CO) 26. März 1998 (1998-03-26) Tabelle 2 ---	1
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198817 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E13, AN 1988-115423 XP002161811 & JP 63 060981 A (KAWASAKI KASEI KOGYO KK) . 17. März 1988 (1988-03-17) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung ---	1
	---	-/--

INTERNATIONALER FORSCHENBERICHT

Int. Aktenzeichen

PCT/EP 00/08518

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>TAKENAKA S ET AL: "The Sa-Sa transition in a homologous series of 4(4-alkoxyphenoxy)carbon"</p> <p>MOLECULAR CRYSTALS AND LIQUID CRYSTALS (INC. NONLINEAR OPTICS),GB.GORDON AND BREACH SCIENCE PUBLISHERS, READING, Bd. 131, Nr. 3/04, 1985, Seiten 257-271, XP002134543</p> <p>das ganze Dokument -----</p>	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/08518

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich _____

2. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich _____

3. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgetaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.

3. ☒ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die
1-7 (alle teilweise, mit Bezug auf (I)(i) und (I)(ii)), 8-10

4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☒ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-7 (alle teilweise), 8, 9, 10 (teilweise)

Die Verbindungen der Formel (I) mit $E = T-Z-R_2$ mit T wie definiert unter (i), Flüssigkristallmischungen und Flüssigkristallanzeigevorrichtungen enthaltend derartige Verbindungen, Verbindungen der Formel (II) und (III) und Verwendung der Verbindungen (II) und (III)

2. Ansprüche: 1-7 (alle teilweise)

Die Verbindungen der Formel (I) mit $E = T-Z-R_2$ mit T wie definiert unter (ii), Flüssigkristallmischungen und Flüssigkristallanzeigevorrichtungen enthaltend derartige Verbindungen

3. Ansprüche: 1-7 (alle teilweise)

Die Verbindungen der Formel (I) mit $E = T-Z-R_2$ mit T wie definiert unter (iii), Flüssigkristallmischungen und Flüssigkristallanzeigevorrichtungen enthaltend derartige Verbindungen

4. Ansprüche: 1-7 (alle teilweise)

Die Verbindungen der Formel (I) mit $E = T-Z-R_2$ mit T wie definiert unter (iv), Flüssigkristallmischungen und Flüssigkristallanzeigevorrichtungen enthaltend derartige Verbindungen

5. Ansprüche: 1-7 (alle teilweise)

Die Verbindungen der Formel (I) mit $E = T-Z-R_2$ mit T wie definiert unter (v), Flüssigkristallmischungen und Flüssigkristallanzeigevorrichtungen enthaltend derartige Verbindungen

6. Ansprüche: 1-7 (teilweise), 11, 12

Die Verbindungen der Formel (I) mit $E = T-Z-R_2$ mit T wie definiert unter (vi), Flüssigkristallmischungen und Flüssigkristallanzeigevorrichtungen enthaltend derartige Verbindungen

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören:

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08518

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4446836 A	29-06-1995	JP 7188661 A US 5853612 A	25-07-1995 29-12-1998
EP 0364923 A	25-04-1990	AT 92092 T DE 68907847 D DE 68907847 T ES 2044013 T JP 2196785 A JP 2692986 B US 5116530 A	15-08-1993 02-09-1993 25-11-1993 01-01-1994 03-08-1990 17-12-1997 26-05-1992
EP 0500072 A	26-08-1992	JP 3005063 B JP 4264192 A AT 122090 T DE 69202271 D DE 69202271 T ES 2071359 T US 5250218 A	31-01-2000 18-09-1992 15-05-1995 08-06-1995 05-10-1995 16-06-1995 05-10-1993
GB 2229179 A	19-09-1990	KEINE	
DE 19740898 A	26-03-1998	BR 9704742 A FR 2753450 A GB 2317384 A, B JP 10139605 A	12-01-1999 20-03-1998 25-03-1998 26-05-1998
JP 63060981 A	17-03-1988	KEINE	